

**EQUILIBRIO DE FASES EN MEZCLAS ASIMÉTRICAS DE INTERÉS PARA LA
INDUSTRIA DE PETRÓLEO A PARTIR DE ECUACIONES DE ESTADO
INCLUYENDO EFECTOS ASOCIATIVOS.**

Trabajo presentado para optar por el título de ingeniero químico

**Wilfred Andrés Gómez Jaramillo
Código: 1118236887**

**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
PAMPLONA, NORTE DE SANTANDER
COLOMBIA
2016**

**EQUILIBRIO DE FASES EN MEZCLAS ASIMÉTRICAS DE INTERÉS PARA LA
INDUSTRIA DE PETRÓLEO A PARTIR DE ECUACIONES DE ESTADO
INCLUYENDO EFECTOS ASOCIATIVOS.**

Wilfred Andrés Gómez Jaramillo

DIRECTOR: Frederico Wanderley Tavares, PhD.

DIRECTOR: José Antonio Scilipoti, Dr.

CO-DIRECTOR: Eliseo Amado González, M.Sc., PhD.

**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
PAMPLONA, NORTE DE SANTANDER
COLOMBIA
2016**

AGRADECIMIENTO

La escritura de este trabajo, como un reflejo de la estancia en la Universidad Federal de Rio de Janeiro que transitó entre lo tortuoso y lo placentero, la preocupación y la inspiración, entre el desgano y el entusiasmo, la frustración y la satisfacción, para que en el final todo esté convergiendo hacia las polaridades positivas fue mucho lo que tuve que poner de mi parte. Pero también fue muchísimo lo que he recibido, y el apoyo de todo tipo de personas que me han rodeado durante este período, por lo que no podría omitir ninguno de los siguientes agradecimientos.

En primer lugar:

A Frederico Wenderley, por la oportunidad, por el estímulo, la confianza, por su guía, sus consejos. Por la libertad que pude disfrutar al recibirme en su grupo de investigación y la gran admiración que me llevo, y finalmente por comprometerse por mi futura formación.

A Jose Scilipoti, a quien fue un privilegio tener como director durante mi estadía en Brasil. Por su progresivo interés en mi trabajo y por sus críticas y sugerencias. Por todas las discusiones interesantes que hemos tenido. Por soportar y corregir la ineficiencia de mi escritura (espero haber aprendido!). Por sus consejos, académicos y de todo tipo. Y especialmente, por ser más que un director un amigo "gracias José".

A Eliseo Amado, Por ser mi mentor desde mis dos primeros años en la Universidad de Pamplona donde se dieron tantas discusiones inspiradas y a veces apasionadas sobre modelos termodinámicos y enfoques varios, por sus elogios y sus críticas. Finalmente, por su siempre compromiso como codirector en la presentación de este trabajo.

A mi Familia, especialmente a mi madre que siempre me apoyo en todos mis arranques académicos, siempre alentándome a luchar por mis metas mediante conocimiento, humildad y la verdad.

A los integrantes de ATOMS que me hicieron sentir en casa, especialmente a Fernando y Rafael por su amistad y sobre todo por poner a disposición todo su amplio conocimiento en programación que resulto de una gran utilidad para este trabajo.

Al Profesor Martin Cismondi, de la Universidad del sur, Argentina, por su siempre buena disposición a todas las consultas que le realice.

RESUMEN

La Ingeniería del Equilibrio de Fases comprende la utilización del conocimiento termodinámico del comportamiento de fases en distintos tipos de mezclas, y su cuantificación por medio de modelos matemáticos, para contribuir al desarrollo de procesos, ya sean estos químicos (con reacción), de separación, extracción, etc. En especial, la aplicación de la termodinámica asume un rol fundamental en el desarrollo de procesos donde están presentes los fluidos supercríticos debido a los múltiples y grado de complejidad de los tipos de comportamiento de fases que se observan en las mezclas con fluidos supercríticos a altas presiones, los que según el caso pueden resultar provechosos o limitantes para un problema tecnológico dado.

En este contexto resulta fundamental para la explotación de hidrocarburos contar con herramientas de cálculo que permitan distinguir en las regiones en una fase en función de presión y temperatura, de inmiscibilidad y de miscibilidad de acuerdo a una ecuación de estado (EoS) para obtener una descripción cuantitativa de las composiciones de las fases en equilibrio en amplios rangos de condiciones.

Por lo tanto, en el presente trabajo se desarrolló un algoritmo capaz de predecir el equilibrio de fases en mezclas asimétricas de interés para la industria del petróleo a partir de ecuaciones de estado incluyendo efectos asociativos, donde se emplearon las ecuaciones de estado Pen-Robinson y RKPR para las mezclas asimétricas de CO_2 + (fenantreno, antraceno, pireno, criseno, trifenileno, n-tetracosano, n-octacosano, n-dotricontano) y analizó la importancia que de un tercer parámetro en la estructura de una ecuación de estado, como también la necesidad de implementar parámetros de interacción binaria.

Se obtuvieron desviaciones en fracción molar de precipitación de los sólidos diferentes a CO_2 , para la serie CO_2 + fenantreno, antraceno, pireno entre el 5% y 19% y para CO_2 + criseno, trifenileno entre el 2% y 9%. La serie de CO_2 + n-tetracosano, n-octacosano, n-dotricontano arrojó desviaciones entre el 5% y 7% en fracción molar del precipitado, en general para los dos modelos de ecuaciones de estados implementados en este trabajo.

ABSTRACT

Phase Equilibrium Engineering involves the use of thermodynamic knowledge of phase behavior in different types of mixtures, and its quantification through mathematical models, to contribute to the development of processes, whether these chemical (with reaction), separation, Extraction, etc. In particular, the application of thermodynamics assumes a fundamental role in the development of processes where the supercritical fluids are present due to the multiple and the degree of complexity of the types of phase behavior that are observed in the mixtures with supercritical fluids at high pressures, Which depending on the case may prove beneficial or limiting for a given technological problem.

In this context, it is essential for the hydrocarbon exploitation to have calculation tools that allow to distinguish in the regions in a phase as a function of pressure and temperature, immiscibility and miscibility according to a state equation (EoS) to obtain the description Quantitative composition of equilibrium phases over wide ranges of conditions.

Therefore, an algorithm capable of predicting phase equilibria in asymmetric mixtures of interest to the petroleum industry was developed from state equations including associative effects, where the Pen-Robinson equations of state were used. RKPR for asymmetric CO₂ + mixtures (phenanthrene, anthracene, pyrene, chrysene, triphenylene, n-tetracosan, n-octacosane, n-dotricontane) and analyzed the importance of a third parameter in the structure of an state of equation as well as the need To implement binary interaction parameters.

Deviations were obtained in the molar fraction of precipitation of the solids other than CO₂, for the CO₂ + phenanthrene, anthracene, pyrene series between 5% and 19% and for CO₂ + chrysene, triphenylene between 2% and 9%. The series of CO₂ + n-tetracosan, n-octacosane, n-dotricontane yielded deviations between 5% and 7% in molar fraction of the precipitate, in general for the two models of state equations implemented in this work.

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTO	4
RESUMEN.....	5
ABSTRACT	6
INDICE DE TABLAS Y FIGURAS	8
1. INTRODUCCIÓN	9
1.1 Motivación del trabajo - Planteamiento del problema	9
1.2 Objetivo general.....	10
1.2.1 Objetivos específicos.....	10
2 MARCO TEORICO Y ESTADO DEL ARTE	11
2.1 Estado del arte.....	11
2.1.1 Predicción de propiedades de compuesto puro	11
2.1.2 Modelado del comportamiento de fases de mezclas a altas presiones ...	11
2.2 Marco teórico	12
2.2.1 Equilibrio de fases	12
2.2.2 Ecuaciones de estado	14
2.2.3 Reglas de mezcla	16
3. METODOLOGIA	18
3.1 Delimitación de sistemas de trabajo.....	18
3.2 Desarrollo del algoritmo para el modelado del equilibrio de fases.....	21
4. RESULTADOS Y DISCUSION.....	24
4.1 Predicción de solubilidad	24
4.2 Efecto de la temperatura sobre los parámetros de interacción binaria	35
4.3 Análisis de estabilidad	38
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	41
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	42
GLOSARIO	47
Símbolos	47
Abreviaciones	48
ANEXOS.....	49
Módulo de equilibrio sólido-vapor	49
Módulo de parametrizado equilibrio sólido-vapor.....	58

INDICE DE TABLAS Y FIGURAS

Tabla 1. Coeficientes de estimación de parámetros δ_1 y k	16
Tabla 2. Parámetros de los componentes puros utilizados en este trabajo.	19
Tabla 3. Referencia de datos experimentales de solubilidad de los componentes en CO_2 utilizados en este trabajo.....	20
Tabla 4. Constantes para el cálculo de presión de saturación utilizadas en este trabajo.....	21
Tabla 5. Parámetros de interacción binaria para PR y RKPR obtenidos en este trabajo para CO_2 + (Fenantreno, Antraceno).....	25
Tabla 6. Parámetros de interacción binaria para PR y RKPR obtenidos en este trabajo para CO_2 + (Pireno, Criseno, Trifenileno).	26
Tabla 7. Parámetros de interacción binaria para PR y RKPR obtenidos en este trabajo para CO_2 + n-alcanos.	27
Tabla 8. Trabajos reportados para la serie CO_2 + (Fenantreno, Antraceno).	38
Tabla 9. Trabajos reportados para la serie CO_2 + (Pireno, Criseno, Trifenileno). ...	39
Tabla 10. Trabajos reportados para la serie CO_2 + n-alcanos.	40
Figura 1. Diagrama de fases de dióxido de carbono. <i>Cismondi</i> [24].....	13
Figura 2. Algoritmo de cálculo implementado en este trabajo.	23
Figura 3. Predicción de la solubilidad de Fenantreno en CO_2	28
Figura 4. Predicción de la solubilidad de Antraceno en CO_2	29
Figura 5. Predicción de la solubilidad de Pireno en CO_2	30
Figura 6. Predicción de la solubilidad de Criseno en CO_2	31
Figura 7. Predicción de la Solubilidad de Trifenileno en CO_2	32
Figura 8. Predicción de la solubilidad de n-Tetracosano en CO_2	33
Figura 9. Predicción de la solubilidad de n-Octacosano en CO_2	34
Figura 10. Predicción de la solubilidad de n-Dotricontano en CO_2	35
Figura 11. Efecto de la temperatura sobre los parámetros de interacción binaria CO_2 + HAP.	36
Figura 12. Efecto de la temperatura sobre los parámetros de interacción binaria CO_2 + n-alcanos.	37

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Motivación del trabajo - Planteamiento del problema

Los sistemas energéticos son un elemento fundamental que proporciona un factor de crecimiento para un gran conjunto de sectores económicos tanto en ámbitos regionales como globales, principalmente dentro de la industria del petróleo [1-2]. En consecuencia, se presentan grandes desafíos entre los cuales merecen ser destacados aquellos relacionados con la mejora en la eficiencia de la producción de reservorios que contienen de hidrocarburos pesados y CO_2 dado que presentan una gran asimetría en tamaño [3-6]. Frente a este escenario, es de especial interés el modelado de sistemas binarios de gran asimetría que presentan grandes cantidades de CO_2 en mezclas con compuestos pesados, con tendencia a formar agregados asociativos, tales como resinas y asfáltenos. Estos agregados pueden formarse tanto dentro de los reservorios como en la línea de producción, pudiendo causar problemas de precipitación durante la etapa extractiva [7].

Al considerar el equilibrio de fases en sistemas binarios, una de las familias más importantes, tanto en el ámbito académico como en la industria del petróleo, es la de los sistemas CO_2 + n-alcanos [8]. La importancia de estos sistemas, algunas veces tomadas como referencia en los análisis de otras mezclas binarias de CO_2 + no-alcanos, se hace evidente cuando se consideran, por ejemplo, la inyección de CO_2 como método para la recuperación mejorada de petróleo, captura de CO_2 en pozos de petróleo agotados, extracciones y separaciones usando el CO_2 como solvente supercrítico [8-9].

Los modelos de ecuaciones de estado (EoS, por sus siglas en inglés) utilizados para el estudio del equilibrio de fases en mezclas de gran asimetría, como RK-PR [10], ha demostrado un buen desempeño en la descripción del comportamiento de fases de este tipo de sistemas, en comparación con otros modelos termodinámicos tradicionalmente utilizados en la industria del petróleo como las ecuaciones de estado Peng-Robinson (PR) o Soave-Redlich-Kwong (SRK). Por otro lado, estudios realizados en sistemas donde se presentan moléculas con grupos asociativos (capaces de formar interacciones como puente hidrógeno, etc.) como ácidos aromáticos, alcoholes, etcétera, han demostrado que es muy importante considerar este efecto a la hora de obtener predicciones satisfactorias del equilibrio de fases. Por lo que se han propuesto varios modelos que tengan en cuenta la asociación, entre los que se destacan la CPA-EoS (Cubic-Plus-Association Equation of State) y la SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) [11-12].

1.2 Objetivo general

- Estudiar y comparar los diferentes modelos termodinámicos utilizados en la industria petrolera, para la predicción del equilibrio entre fases en sistemas binarios asimétricos de CO₂ con n-alcanos y otros compuestos, como antraceno y fenantreno.

1.2.1 Objetivos específicos

- Revisar la literatura sobre datos experimentales de mezclas binarias compuestas por CO₂ y los compuestos de interés para este trabajo. A su vez, realizar una búsqueda bibliográfica de los ajustes realizados para los modelos aplicados en este trabajo.
- Desarrollar un algoritmo que permita el modelamiento del equilibrio de fases a partir de ecuaciones de estado seleccionadas y la optimización de sus parámetros.
- Evaluar la posibilidad de agrupación de los diferentes enfoques de los modelos termodinámicos mencionados de acuerdo a su capacidad para ajustar los datos experimentales encontrados en la literatura.

2 MARCO TEORICO Y ESTADO DEL ARTE

Dado que este trabajo se enfoca en el estudio del comportamiento de fases en sistemas binarios, con énfasis en el comportamiento a altas presiones en mezclas asimétricas. Esta sección presentará una revisión del estado del arte sobre el equilibrio de fases en mezclas asimétricas y la descripción de algunas ecuaciones de estado.

2.1 Estado del arte

2.1.1 Predicción de propiedades de compuesto puro

Además de permitir la reproducción de la temperatura crítica (T_c) y de la presión crítica (P_c) experimental de cada fluido, la ecuación de estado RKPR proporciona un grado adicional de libertad en comparación con los clásicos modelos cúbicos de dos parámetros, SRK y PR. En otros trabajos Cismondi *et al.* [8-10,13], decidieron imponer la reproducción de la densidad del líquido a una temperatura específica, ya sea en el punto triple o a una temperatura reducida $T_r = 0.7$. Más recientemente, Cismondi *et al.* [14] definió una nueva tabla de parámetros para alcanos, privilegiando el modelado del comportamiento de fases a altas presiones en mezclas asimétricas metano + n-alcano. Sin embargo, si bien permitieron una muy buena representación del comportamiento de estas mezclas en el espacio P-T-Z (Presión-Temperatura-Composición) estos parámetros tienden a subestimar sistemáticamente la densidad, además de presentar también ciertas desviaciones sistemáticas en la presión de vapor predicha para los compuestos pesados en el rango de temperaturas de mayor interés, por ejemplo 300 a 450 K. Más aún, se presenta un máximo en el valor del tercer parámetro entre el C_{16} y C_{20} , para luego decaer hacia los compuestos más pesados, lo que resulta en principio sorprendente dado que estos parámetros “estructurales” suelen aumentar continuamente con el largo de cadena [14].

Todo esto motiva la búsqueda de una nueva tabla de parámetros de compuesto puro que optimice la descripción de presiones de vapor y densidades, dejando de lado la restricción de punto crítico en el caso de los más pesados, y el estudio de las posibilidades de correlación de mezclas que estos nuevos parámetros puedan ofrecer [15].

2.1.2 Modelado del comportamiento de fases de mezclas a altas presiones

Al considerar el equilibrio de fases en sistemas binarios, alcano–alcano, usualmente se asume que el comportamiento de fases de este tipo de mezclas puede ser razonablemente predicho con ecuaciones de estado cúbicas como SRK o PR y parámetros de interacción nulos [16]. Esto puede ser cierto en mezclas de binarias

de metano y etano donde la asimetría en tamaño no es muy alta [14] puesto que la complejidad y dificultad en una correlación se incrementa con la asimetría y, por lo tanto, la inmiscibilidad del sistema aumenta. En el caso de la predicción para el equilibrio de fases fluido-sólido en sistemas de CO₂, metano + (n-alcanos, aromáticos políciclicos), se pueden obtener buenas predicciones con ecuaciones de estado como PR o SKR utilizando diferentes reglas de mezclas. Pero en esta calidad en las predicciones disminuyen a medida que el peso molecular del sólido aumenta. [17-21].

La RK-PR es una ecuación de estado desarrollada y aplicada en la última década con el fin de considerar sistemas asimétricos y obtener buenas representaciones de densidades en diferentes tipos de compuestos incluyendo un tercer parámetro estructural y la relativa simplicidad de las ecuaciones de estado cúbicas. Este modelo ha sido satisfactoriamente aplicado para diferentes tipos de mezclas como CO₂+n-alcanos, metano + n-alcanos, [8, 10,13-14].

Otros modelos encontrados, a diferencia de los anteriores, que son ecuaciones de estado que no tienen en cuenta los efectos de asociación entre moléculas, son la CPA y el modelo SAFT [22], que han demostrado la importancia de considerar los efectos asociativos entre moléculas, lo que ha sido necesario para obtener buena capacidad predictiva cuando se desea representar el comportamiento de fase a altas presiones en mezclas asimétricas como (CO₂, N₂, CH₄) + (RESINAS, ASFALTENOS), donde es muy importante tener en cuenta el efecto de formación de puentes de hidrogeno [12].

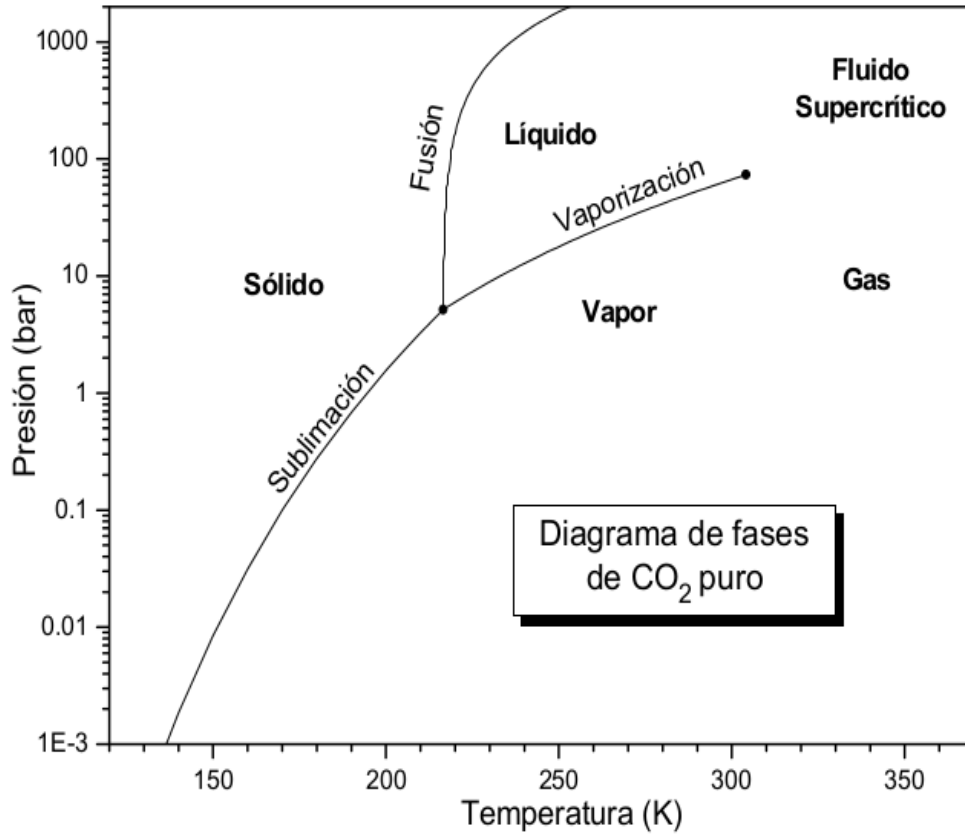
2.2 Marco teórico

2.2.1 Equilibrio de fases

El equilibrio entre fases se alcanza cuando el potencial químico de cada especie presente en el sistema es el mismo en todas las fases que lo componen [23]. Usualmente en ingeniería y en particular empleando ecuaciones de estado se utiliza la fugacidad (en lugar del potencial químico) por razones de equivalencia y practicidad. El coeficiente de fugacidad puede expresarse utilizando derivadas de cualquiera de las cuatro funciones termodinámicas para la energía U (energía interna), H (Entalpia), A (energía libre de Helmontz) o G (energía libre de Gibbs) [22-23].

Para el comportamiento de fases que presenta un compuesto puro *i* en su proyección presión-temperatura (P-T) como en la Figura 1 para el caso del CO₂ se tiene el equilibrio entre dos fases, ya sea líquido-vapor (L-V), sólido-líquido (S-L) o sólido-vapor (S-V), las cuales se delimitan por las líneas fronteras de cada una de las fases y un punto donde confluyen las tres líneas, marcando las condiciones únicas para la coexistencia de sólido, líquido y vapor llamado punto triple.

Figura 1. Diagrama de fases de dióxido de carbono. *Cismondi* [24].



Para un sistema, la fase fluida de un componente i estará en condición de equilibrio con su otra fase, sea fluida o sólida, si las fugacidades de este componente i en cada fase son iguales:

$$f_i^F(T, P, Y^F) = f_i^S(T, P, Y^F) \text{ Ecuación 1}$$

$$f_i^S(T, P) = f_i^F(T, P, Y^F) \text{ Ecuación 2}$$

Donde f es la fugacidad, el superíndice F corresponde la fase fluida (vapor o líquida) y el superíndice s a la fase sólida; Y^F representa la composición en la fase fluida del componente i [23].

La fugacidad $f_i^S(T, P)$ de un componente i puede describirse mediante el siguiente modelo:

$$f_i^S(T, P) = P_i^{sat} \varphi_i^s \exp \left[\frac{V_{S_i}(P - P_i^{sat})}{RT} \right] \text{ Ecuación 3}$$

Donde P_i^{sat} es la presión de saturación del sólido a la temperatura T, ϕ_i^s es el coeficiente de fugacidad a las condiciones T y P_i^{sat} , V_{S_i} es el volumen molar del sólido, R es la constante de los gases ideales.

La fugacidad de una fase fluida del componente i se relaciona con el coeficiente de fugacidad ϕ_i^F , P la Presión, y_i la fracción molar del componente i en la mezcla [23] mediante.

$$f_i^F(T, P, x^F) = y_i P \phi_i^F \quad \text{Ecuación 4}$$

$$\ln(\phi_i^F) = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln(Z) \quad \text{Ecuación 5}$$

2.2.2 Ecuaciones de estado

Antes de la ecuación propuesta por van der Waals [25], se sabía que la ley de los gases ideales era una aproximación válida para la representación del comportamiento de los fluidos solo a bajas presión y temperatura. Van der Waals, en 1873, introdujo el primer modelo en tener dos parámetros para representar las desviaciones del comportamiento de gas ideal y la representación de una sustancia en la región de coexistencia líquido/vapor [26]. Un parámetro de tamaño o co-volumen (b), con unidades de volumen o longitud, también conocido como parámetro repulsivo, que indica directa o indirectamente el límite de volumen molar mínimo en el que la presión divergirá hacia infinito. El otro parámetro, es el parámetro atractivo o energético (a), con distintas unidades según el caso, pero que es posible adimensionalizar con la temperatura.

Posteriormente, distintas ecuaciones conservaron el término repulsivo diferenciándose cada una por la modificación propuesta en el término energético. Michelsen *et al.* [27] señalan que distintas ecuaciones de estado cúbicas están relacionadas en la expresión general de la ecuación (6) para pares de valores específicos (δ_1, δ_2), es fácil ver que para los parámetros delta ($1+\sqrt{2}, 1-\sqrt{2}$) se obtiene la ecuación de Peng-Robinson (PR EoS), así como (0,0) lleva a van der Waals EoS y (1, 0) a Redlich-Kwong EoS [24].

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V+\delta_1 b)(V+\delta_2 b)} \quad \text{Ecuación 6}$$

Las EoS de dos parámetros han sido básicamente desarrolladas para fluidos simples, por esta razón el desempeño de estas se deteriora a medida que se consideran moléculas de mayor tamaño y complejidad, esto fue tenido en cuenta por distintos autores quienes desarrollaron nuevos modelos de EoS introduciendo nuevos parámetros para obtener una mayor flexibilidad con el fin modelar moléculas de mayor complejidad, como lo planteado por Michelsen *et al.*, con la RKPR EoS [13,27]

2.2.2.1 Peng-Robinson (PR)

La ecuación de Peng-Robinson [11],[28] es la más ampliamente usada en el campo de la Ingeniería Química. Se sabe que proporciona una buena predicción de las propiedades termodinámicas en componentes puros.

El modelo de Peng-Robinson se describe por.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad \text{Ecuación 7}$$

$$a_c = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad \text{Ecuación 8}$$

$$c = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad \text{Ecuación 9}$$

$$a(T) = a_c \left[1 + c \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right] \quad \text{Ecuación 10}$$

$$b = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde T_c , P_c y ω son la temperatura crítica, la presión crítica y el factor acéntrico, R es la constante universal de los gases.

2.2.2.2 RKPR

Distintas EoS han sido propuestas, una de ellas es la RKPR [13] que incluye un tercer parámetro estructural ajustable δ_1 , donde a y b tienen los mismos

significados físicos generales ya mencionados .

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V+\delta_1 b)\left(V+\frac{1-\delta_1}{1+\delta_1}b\right)} \quad \text{Ecuación 12}$$

$$a(T) = a_c \left(\frac{3}{2+\frac{T}{T_c}} \right)^k \quad \text{Ecuación 13}$$

El tercer parámetro estructural δ_1 definido por Mollerup 1970 [27], el parámetro k son función del factor acéntrico ω y el factor de compresibilidad crítico Z_c mediante la correlación propuesta por Cismondi *et al.* (2005) [13],[24], donde se tienen las siguientes expresiones válidas para fluidos que presentan un Z_c dentro del rango de [0.20–0.3384].

$$\delta_1 = d_1 + d_2 (d_3 - Z_c)^{d_4} + d_5 (d_3 - Z_c)^{d_6} \quad \text{Ecuación 14}$$

$$k = (A_1 Z_c + A_2) \omega^2 + (B_1 Z_c + B_0) \omega + (C_1 Z_c + C_0) \quad \text{Ecuación 15}$$

Tabla 1. Coeficientes de estimación de parámetros δ_1 y k .

d_1	0.4284	A_1	-2.4407
d_2	18.4962	A_0	0.002
d_3	0.3384	B_1	7.451
d_4	0.6600	B_0	1.968
d_5	789.7231	C_1	12.504
d_6	2.5124	C_0	-2.7238

2.2.3 Reglas de mezcla

Las expresiones anteriormente mencionadas para distintas ecuaciones de estado son aplicables a fluidos puros, sin embargo al introducir el concepto de mezcla de

componentes es imprescindible definir las ecuaciones de estado en términos de variables de composición. Un enfoque clásico considera a cada mezcla como un pseudo-fluido de composición variable, utilizando las mismas expresiones P , ϕ_1^F , Z que para un componente puro, pero para el caso de las EoS calculando los parámetros repulsivo y atractivo de la mezcla y eventualmente un tercero en función de la composición.

Entre los métodos para determinar las propiedades termodinámicas que describen el comportamiento de una mezcla, existen modelos que son coherentes y matemáticamente flexibles como las reglas de mezcla QMR (Regla de mezclado cuadrática), CMR (Regla de mezclado cubica), MKP (Regla de mezclado de Mathias-Klotz-Prausnitz) [29], ya sea para describir mezclas líquidos, vapores y fluidos.

Las (QMR) son unas de las más utilizadas para representar una mezcla, donde

$$a(T) = \sum_i y_i \sum_j y_j a_{ij} \quad \text{Ecuación 16}$$

$$b = \sum_i y_i \sum_j y_j b_{ij} \quad \text{Ecuación 17}$$

$$\delta 1 = \sum_i y_i \sum_j y_j \delta 1_{ij} \quad \text{Ecuación 18}$$

Estas reglas de mezclado deben complementarse con reglas de combinación que establecen cómo calcular los parámetros cruzados a_{ij} y b_{ij} , siendo las más frecuentes.

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - kij) \quad \text{Ecuación 19}$$

$$b_{ij} = \frac{(b_i + b_j)}{2} (1 - lij) \quad \text{Ecuación 20}$$

$$\delta 1_{ij} = \frac{(\delta 1_i + \delta 1_j)}{2} \quad \text{Ecuación 21}$$

Donde kij y lij son parámetros de interacción binaria muy útiles, entre el compuesto puro i y el compuesto puro j como argumento de corrección debido a la asimetría de tamaños e interacciones moleculares que se puedan presentar en una mezcla [22-23].

3. METODOLOGIA

Esta sección presenta la descripción del procedimiento con el cual se desarrolló este trabajo, donde se delimitaron los sistemas de trabajo y desarrollo el algoritmo para el modelado del equilibrio de fases con el fin de lograr el objetivo de esta investigación.

3.1 Delimitación de sistemas de trabajo

En el desarrollo de este trabajo se enfatizó en el equilibrio de fases en mezclas asimétricas de interés para la industria de petróleo a partir de ecuaciones de estado incluyendo efectos asociativos por cual se seleccionaron ocho sistemas de trabajo y dos ecuaciones de estado la Peng-Robinson, como ya se ha mencionado es ampliamente usada en la industria de los hidrocarburos y la RK-PR propuesta para mezcla de fluidos que presentan elevada asimetría [11, 14, 18,24].

El grupo de sistemas $\text{CO}_2 + \text{HAP}$ (Fenantreno, Antraceno, Pireno, Criseno, Trifenileno) "hidrocarburos aromáticos policíclicos" y el otro grupo son $\text{CO}_2 + n$ -alcanos (n-Tetracosano, n-Octacosano ,n-Dotricontano) "Parafinas", fueron seleccionadas por su asimetría en tamaño respecto al CO_2 y su importante presencia en la estructura molecular de los asfáltenos [30-31] los cuales son una mezcla de fluidos de con gran importancia y desafíos para la industria petrolera [32].

La búsqueda de las propiedades necesarias para llevar a cabo este trabajo de acuerdo con el objetivo planteado para modelar el equilibrio de fases de los componentes antes mencionados, se describen en detalle en la Tablas 2-3 y los datos de solubilidad en la Tabla 4, donde se ha pretendido aprovechar la mayor población de datos reportados en la literatura. En total, se recolectaron 675 datos experimentales de solubilidad.

Tabla 2. Parámetros de los componentes puros utilizados en este trabajo.

Componente	Formula	T _m (K)	T _c (K)	P _c (bar)	ω	δ1	k	Vs	Referencia
Dióxido de carbono	CO ₂		304	73.8	0.2236	1.9722	2.1737		[33-34]
Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	373	869	29.0	0.4707	4.7536	2.4302	0.1549	[33-34]
Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	488	873	29.0	0.4857	4.4561	2.5415	0.1426	[33,35]
Pireno	C ₁₆ H ₁₀	424	936	26.1	0.5074	5.3561	2.4273	0.1585	[33,36]
Criseno	C ₁₈ H ₁₂	528	979	23.9	0.6030	5.3191	2.7428	0.1790	[33,35]
Trifenileno	C ₁₈ H ₁₂	471	1089	23.5	0.4920	5.0246	2.3666	0.1750	[33,37]
n-Tetracosano	C ₂₄ H ₅₀	324	804	9.8	1.0710	1.8036	5.0867	0.4237	[33,38]
n-Octacosano	C ₂₈ H ₅₈	334	832	8.5	1.2375	1.6348	5.6069	0.4893	[33,38]
n-Dotricontano	C ₃₂ H ₆₆	342	855	7.5	1.3766	1.4857	6.0258	0.5550	[33,38]

T_m = temperatura del punto triple, T_c = temperatura crítica, P_c = presión crítica, ω = factor acéntrico, δ1 = tercer parámetro RKPR, k = factor exponencial del parámetro energético, Vs = Volumen molar del sólido (L/mol)

Tabla 3. Referencia de datos experimentales de solubilidad de los componentes en CO₂ utilizados en este trabajo.

Componente	N ^a	Intervalo T(K)	Intervalo P(bar)	Referencia
Fenantreno	234	303-333	89-415	[37,41-43]
Antraceno	124	303-343	104-415	[42-44]
Pireno	182	308-343	80-484	[41-45]
Criseno	28	308-373	84-450	[37,46]
Trifenileno	64	308-338	82-354	[37,47]
n-Tetracosano	17	308-310	88-459	[48-49]
n-Octacosano	14	308-318	120-240	[48]
n-Dotricontano	12	318-328	120-240	[48]

^aN=cantidad de datos

Las presiones de saturación P^{sat} de los sólidos se calcularon a partir de la siguiente correlación [19,38]:

$$\log_{10}P^{sat} = A - \frac{B}{T(K)} \quad \text{Ecuación 22}$$

Donde A y B son las constantes de la Tabla 4.

Tabla 4. Constantes para el cálculo de presión de saturación utilizadas en este trabajo.

Componente	A ^a	B ^a	Intervalo T(K)	Referencia
Fenantreno	14.34	4776.70	300-343	[19]
Antraceno	14.76	5313.70	308-343	[19]
Pireno	14.70	5385.25	308-398	[38]
Criseno	15.17	6333.80	308-423	[39]
Trifenileno	14.46	5804.10	300-340	[19]
n-Tetracosano	29.84	10595.20	308-348	[40]
n-Octacosano	33.09	12356.00	308-349	[40]
n-Dotricontano	36.33	14117.15	308-350	[40]

$$^a \text{Log}_{10}P^{\text{sat}} (\text{Pa}) = A - B/T$$

3.2 Desarrollo del algoritmo para el modelado del equilibrio de fases.

En base en los sistemas de estudio planteados se ha enfocado el estudio del equilibrio de fases en la región sólido-vapor, por lo cual es necesario expresiones explícitas para el término de coeficiente de fugacidad en las (Ecuaciones 3 y 4).

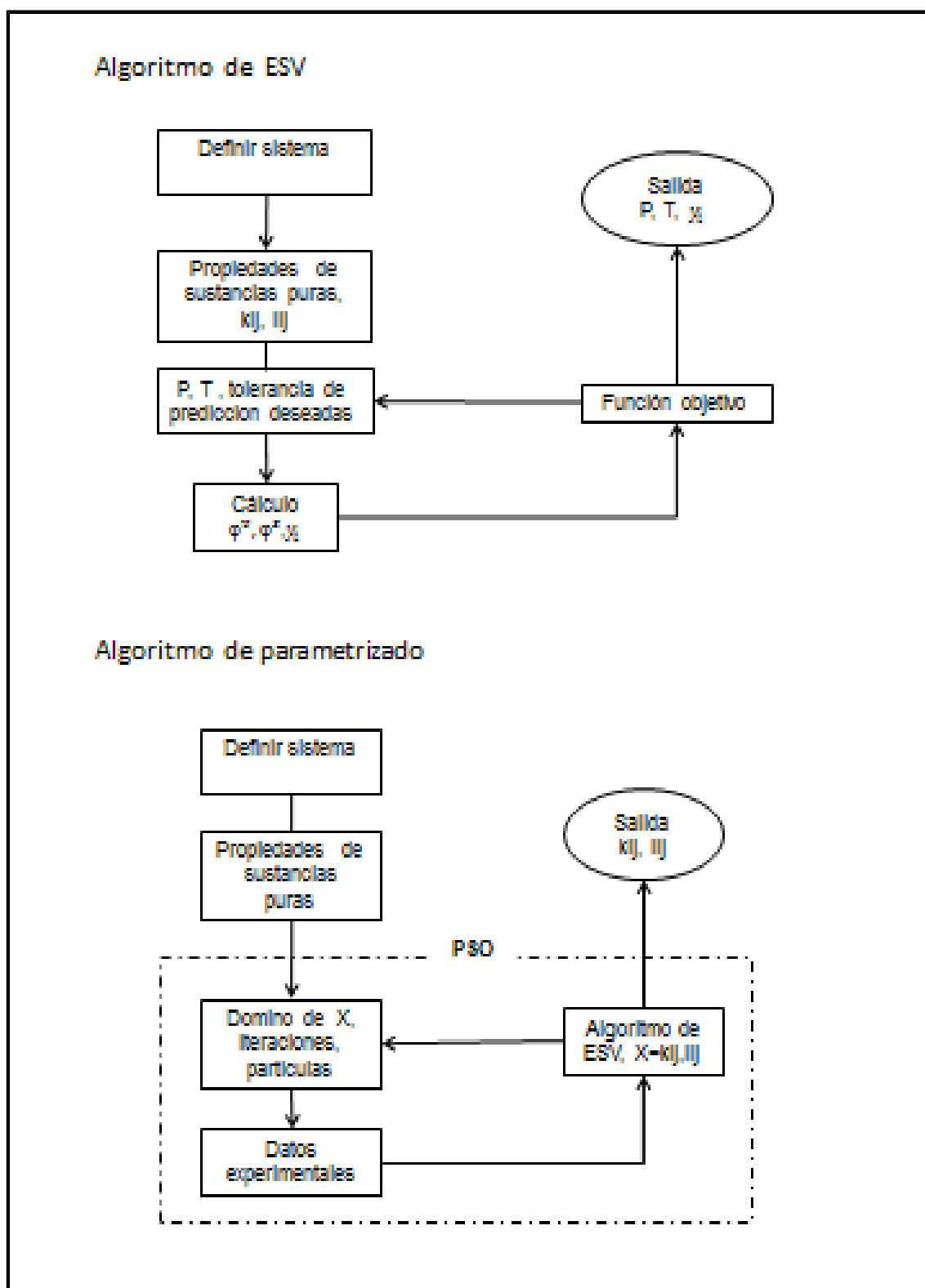
Se decidió implementar los modelos PR y RKPR en combinación con QMR. Para el modelo de PR se tiene una expresión explícita para el coeficiente de fugacidad [24], Sin embargo, para la implementación de la RKPR es necesario aplicar la metodología propuesta por Michelsen *et al.* [27],

Para la optimización de los parámetros de interacción binaria k_{ij} y l_{ij} contenidos en las QMR se utilizó el método PSO “Particle Swarm Optimization” [50]. La rutina de cálculo y parametrizado se describe en los anexos “módulo de equilibrio de fase sólido-vapor” y “módulo de parametrizado del equilibrio sólido-vapor” pertenecientes

a el diagrama de bloques de la Figura 2 y desarrollados en Fortran 90. Los criterios de búsqueda implementados fueron los siguientes:

- 1500 partículas
- 200 iteraciones
- Rango de búsqueda del vector X [-1,1]
- Función objetivo = $|\Delta y \%| = \frac{100}{N} \sum \left[\frac{y_{cal} - y_{exp}}{y_{exp}} \right]$
- Tolerancia = $|1.10^{-12}|$

Figura 2. Algoritmo de cálculo implementado en este trabajo.



4. RESULTADOS Y DISCUSION

En esta sección analizaremos y evaluaremos las posibilidades que brindan las ecuaciones de estado PR Y RKPR en relación con la capacidad predictiva del equilibrio solido-vapor en mezclas asimétricas.

4.1 Predicción de solubilidad

Los resultados de la parametrización de las ecuaciones de estado utilizadas en este trabajo se muestran en la Tabla 5 a 7 para los sistemas CO₂ + HAP y CO₂ + n-alcános, los cuales fueron realizados de acuerdo a los criterios establecidos anteriormente.

Tabla 5. Parámetros de interacción binaria para PR y RKPR obtenidos en este trabajo para CO₂ + (Fenantreno, Antraceno).

T(K)	PR			RKPR			N ^b
	kij	lij	Δy% ^a	kij	lij	Δy% ^a	
Fenantreno							
303.15	0.1559	0.0695	7.5	0.1701	0.1840	6.3	8
308.15	0.1057	-0.0507	12.8	0.1344	0.0845	12.5	47
313.15	0.1791	0.1192	2.3	0.1974	0.2426	1.7	26
318.15	0.0834	-0.0783	9.5	0.1165	0.0537	9.2	24
323.15	0.1010	-0.0376	12.9	0.1360	0.0990	12.7	73
328.15	0.0416	-0.1742	7.0	0.0716	-0.0769	7.8	26
333.15	0.1616	0.0830	6.7	0.1906	0.2126	5.9	30
Antraceno							
303.15	0.1855	0.1389	4.8	0.1975	0.2621	4.5	4
308.15	0.2174	0.2251	18.8	0.2313	0.3591	19.4	5
313.15	0.1975	0.1412	3.6	0.2155	0.2738	3.2	30
318.15	0.1609	0.0847	13.7	0.1932	0.2426	14.7	6
323.15	0.1823	0.1191	7.5	0.2053	0.2545	7.2	40
333.15	0.1427	0.0278	5.0	0.1759	0.1720	4.8	30
343.15	0.1227	0.0091	8.6	0.1555	0.1428	8.5	9

$$^a | \Delta y \% | = \frac{100}{N} \sum \left[\frac{y_{cal} - y_{exp}}{y_{exp}} \right], \quad ^b N = \text{cantidad de datos.}$$

Tabla 6. Parámetros de interacción binaria para PR y RKPR obtenidos en este trabajo para CO2 + (Pireno, Criseno, Trifenileno).

T(K)	PR			RKPR			N ^b
	kij	lij	Δy% ^a	kij	lij	Δy% ^a	
Pireno							
308.15	0.1275	-0.0129	14.2	0.1458	0.0521	13.6	52
318.15	0.1245	-0.0160	9.8	0.1471	0.0532	9.3	20
323.15	0.1648	0.0802	10.6	0.1852	0.1543	9.7	82
328.15	0.0863	-0.1115	6.1	0.1159	-0.0520	6.2	20
343.15	0.1813	0.1228	20.8	0.2023	0.1865	21.9	8
Criseno							
308.15	0.1192	-0.0005	7.9	0.1367	0.0424	7.3	11
313.15	0.3275	0.3500	2.3	0.3267	0.4000	2.1	5
373.15	0.1800	0.0609	2.6	0.2097	0.0947	2.7	6
423.15	0.5227	0.7235	5.1	0.5330	0.8170	4.8	6
Trifenileno							
308.15	0.2727	0.2084	9.1	0.2732	0.2598	8.2	19
318.15	0.2533	0.1669	10.0	0.2566	0.2126	9.1	19
328.15	0.2503	0.1597	8.7	0.2608	0.2153	8.3	17
338.15	0.2621	0.1843	8.2	0.2736	0.2384	7.8	9

$$^a |\Delta y \%| = \frac{100}{N} \sum \left[\frac{y_{cal} - y_{exp}}{y_{exp}} \right], \quad ^b N = \text{cantidad de datos.}$$

Tabla 7. Parámetros de interacción binaria para PR y RKPR obtenidos en este trabajo para CO2 + n-alcános.

T(K)	PR			RKPR			N ^b
	kij	lij	Δy% ^a	kij	lij	Δy% ^a	
n-Tetracosano							
308.15	0.2263	0.2332	6.1	0.2932	0.4034	5.9	7
310.15	0.1999	0.2126	9.7	0.2659	0.3800	8.0	10
n-Octacosano							
308.15	0.2044	0.2362	6.7	0.2549	0.4150	6.4	7
318.15	0.2041	0.2306	7.9	0.2759	0.4159	3.5	7
n-Dotricontano							
318.15	0.1727	0.2196	5.8	0.2648	0.3919	5.5	6
328.15	0.1552	0.1800	7.0	0.2483	0.3556	6.9	6

$${}^a | \Delta y \% | = \frac{100}{N} \sum \left[\frac{y_{cal} - y_{exp}}{y_{exp}} \right], \quad {}^b N = \text{cantidad de datos.}$$

Las Figuras 3 a 10 muestran las predicciones de solubilidad en fracción molar (y) para los sistemas CO_2 + HAP y CO_2 + n-alcenos. En los sistemas con fenantreno, antraceno y pireno se muestran algunas de las condiciones más relevantes reportadas en la Tabla 5, 6 y 7. Los cálculos de solubilidad se realizaron implementando los parámetros presentados en las Tablas 2 a 7.

Figura 3. Predicción de la solubilidad de Fenantreno en CO_2 .

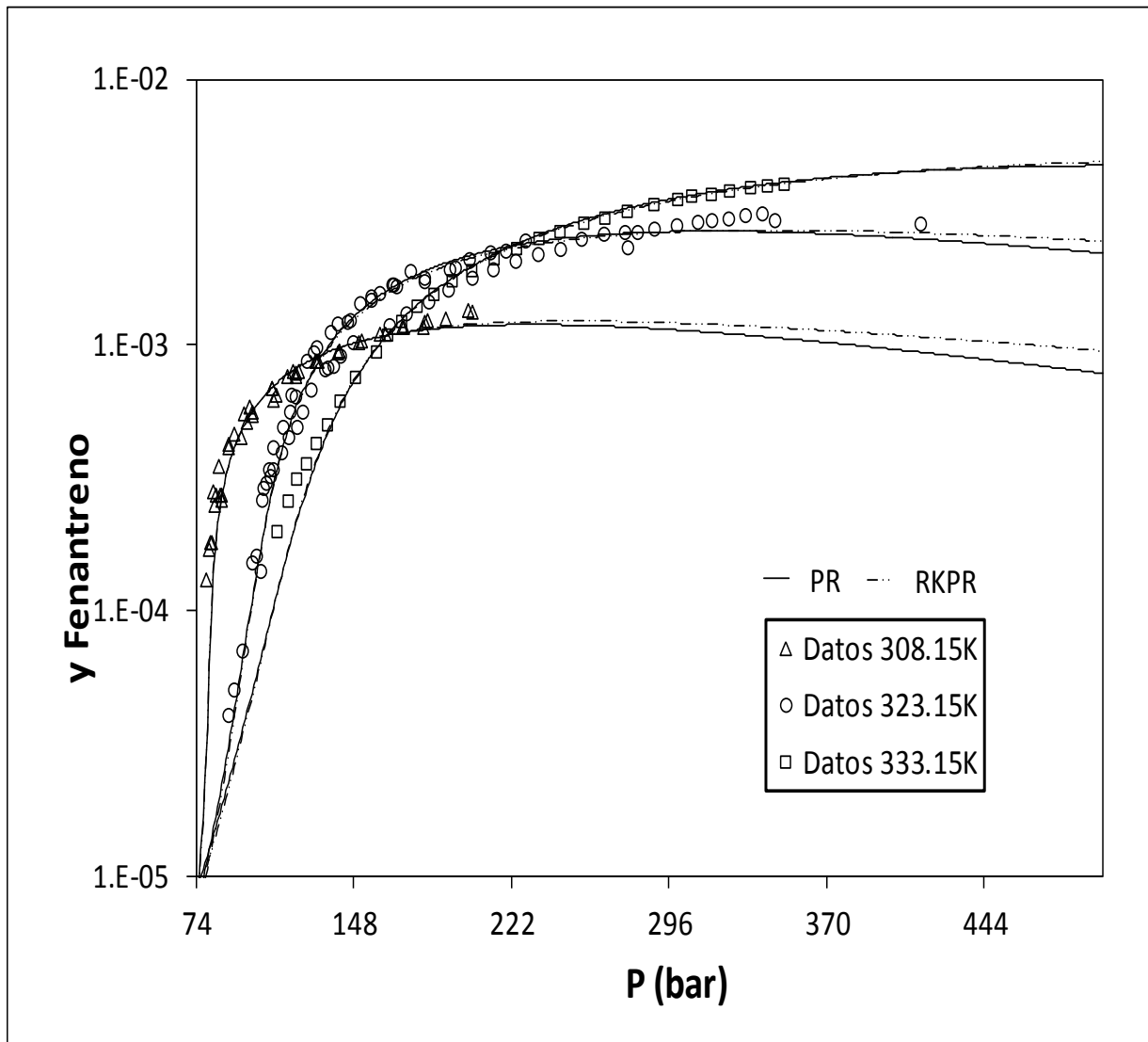


Figura 4. Predicción de la solubilidad de Antraceno en CO₂.

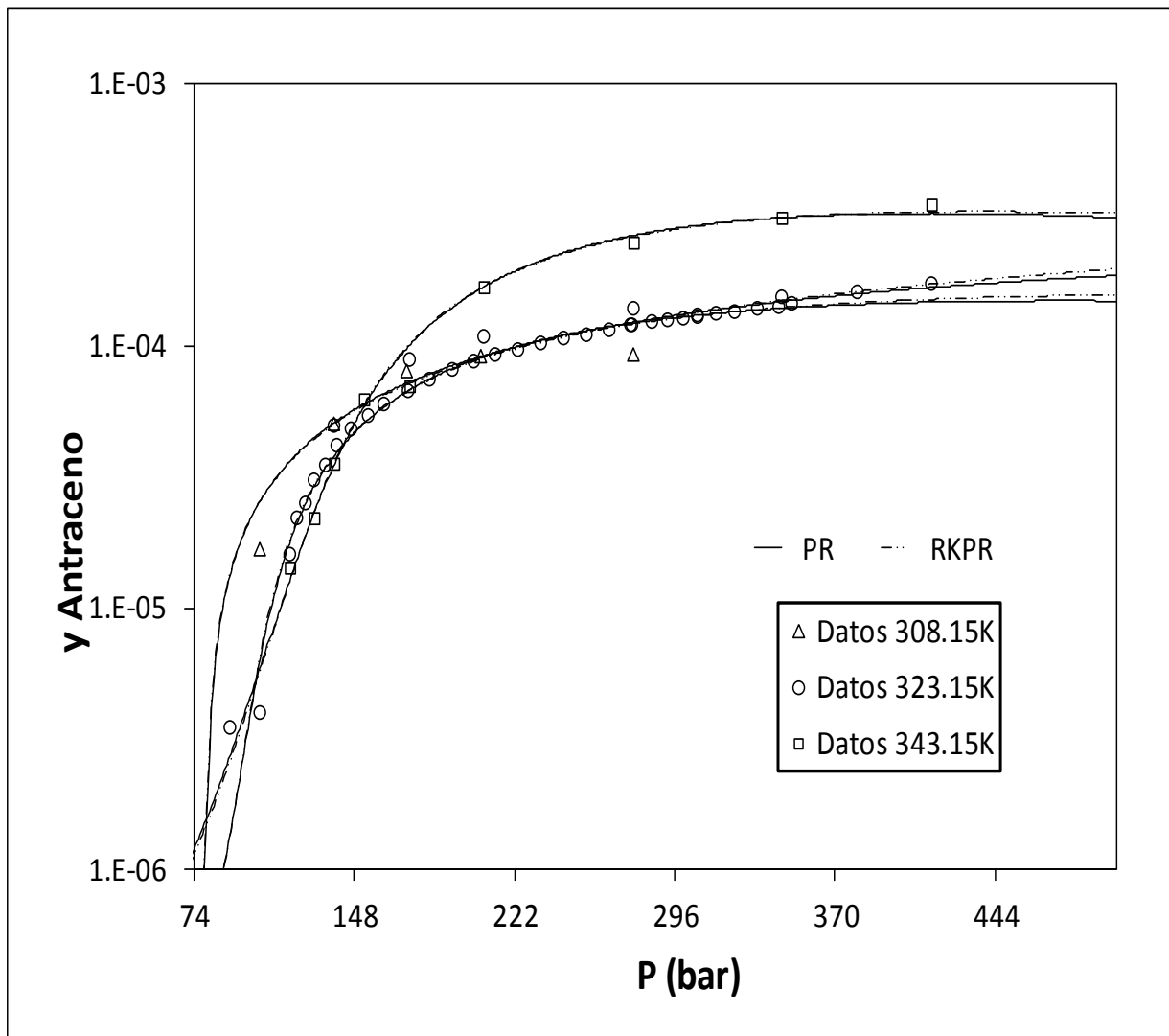


Figura 5. Predicción de la solubilidad de Pireno en CO2.

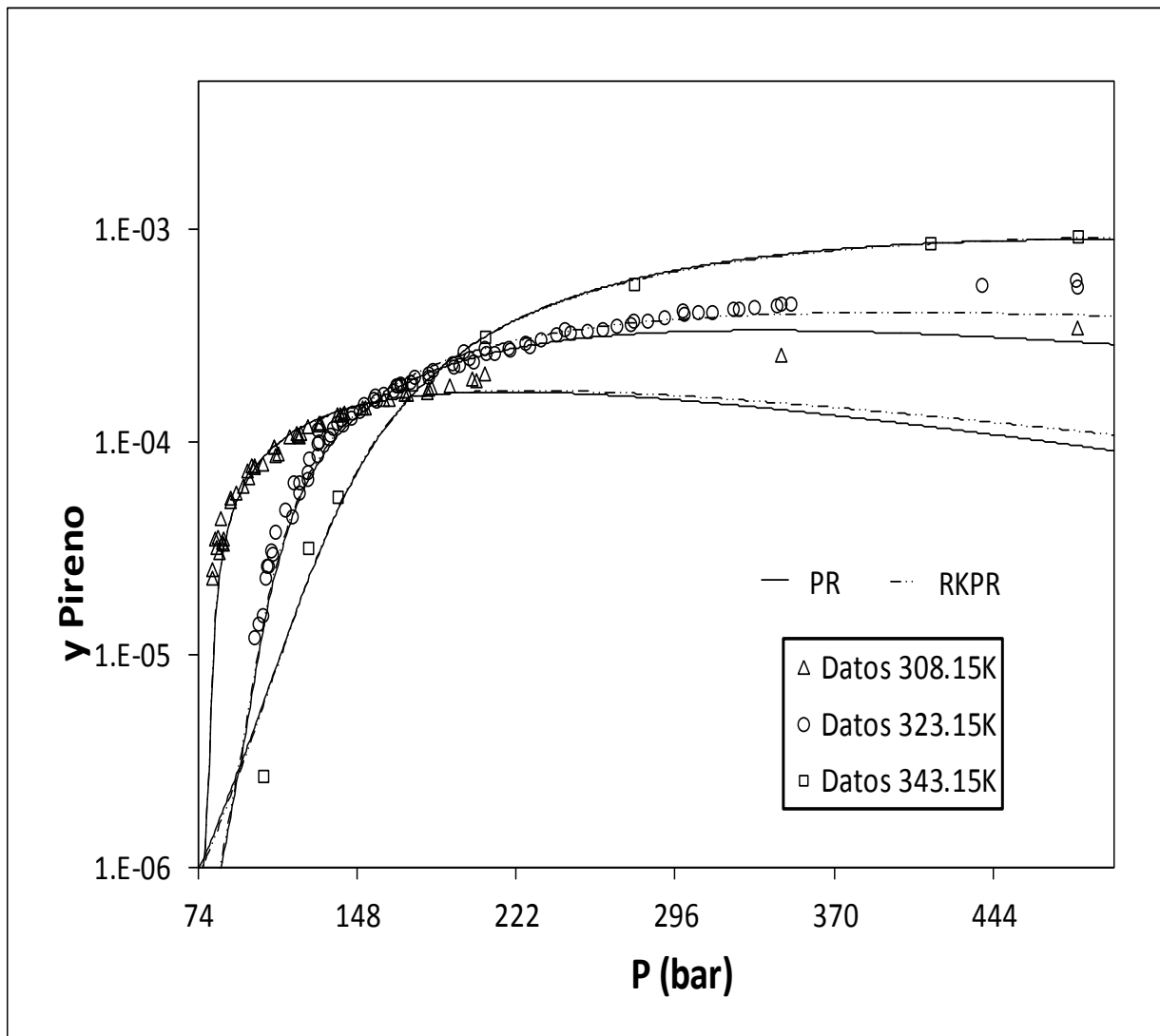


Figura 6. Predicción de la solubilidad de Criseno en CO₂.

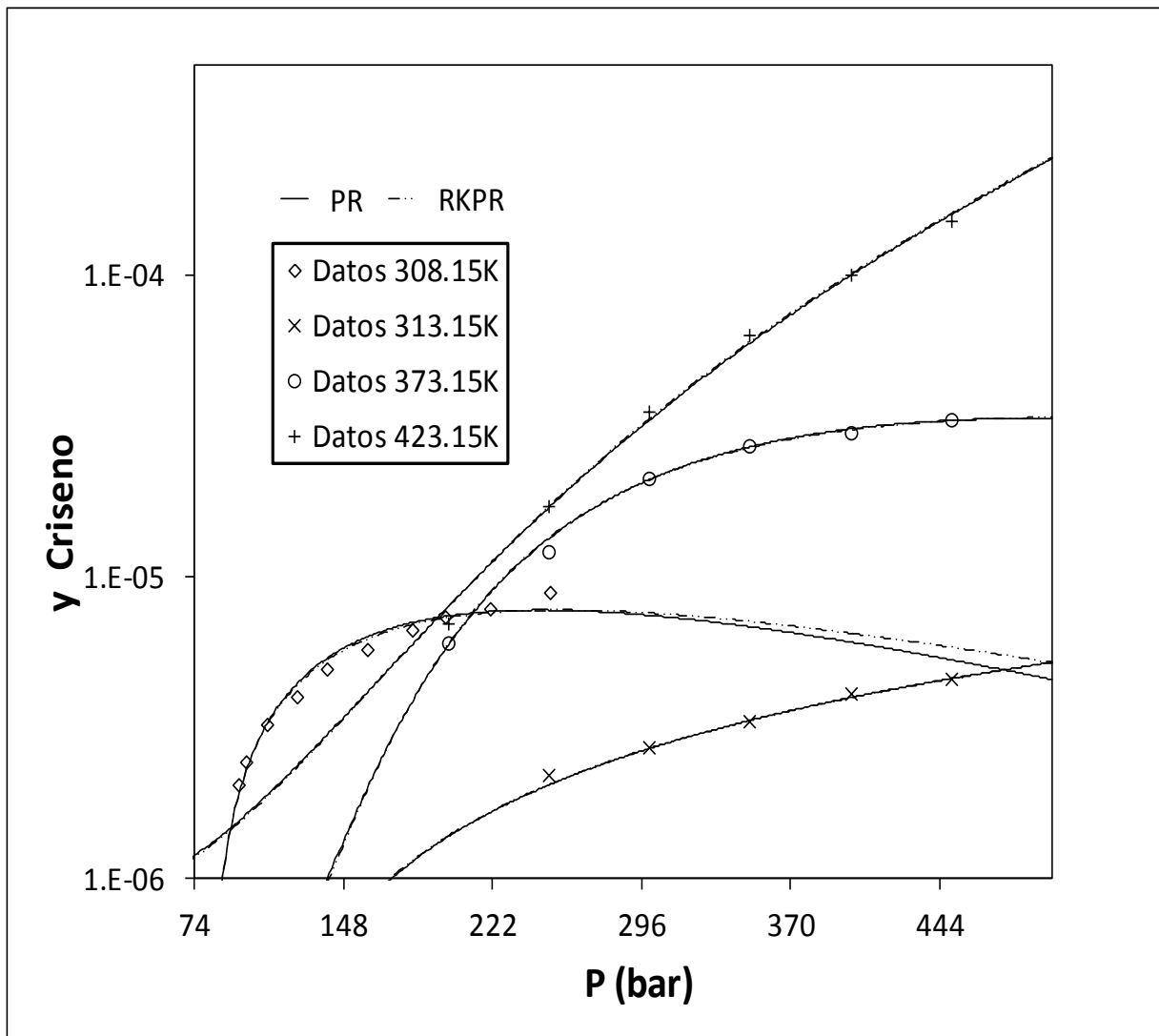
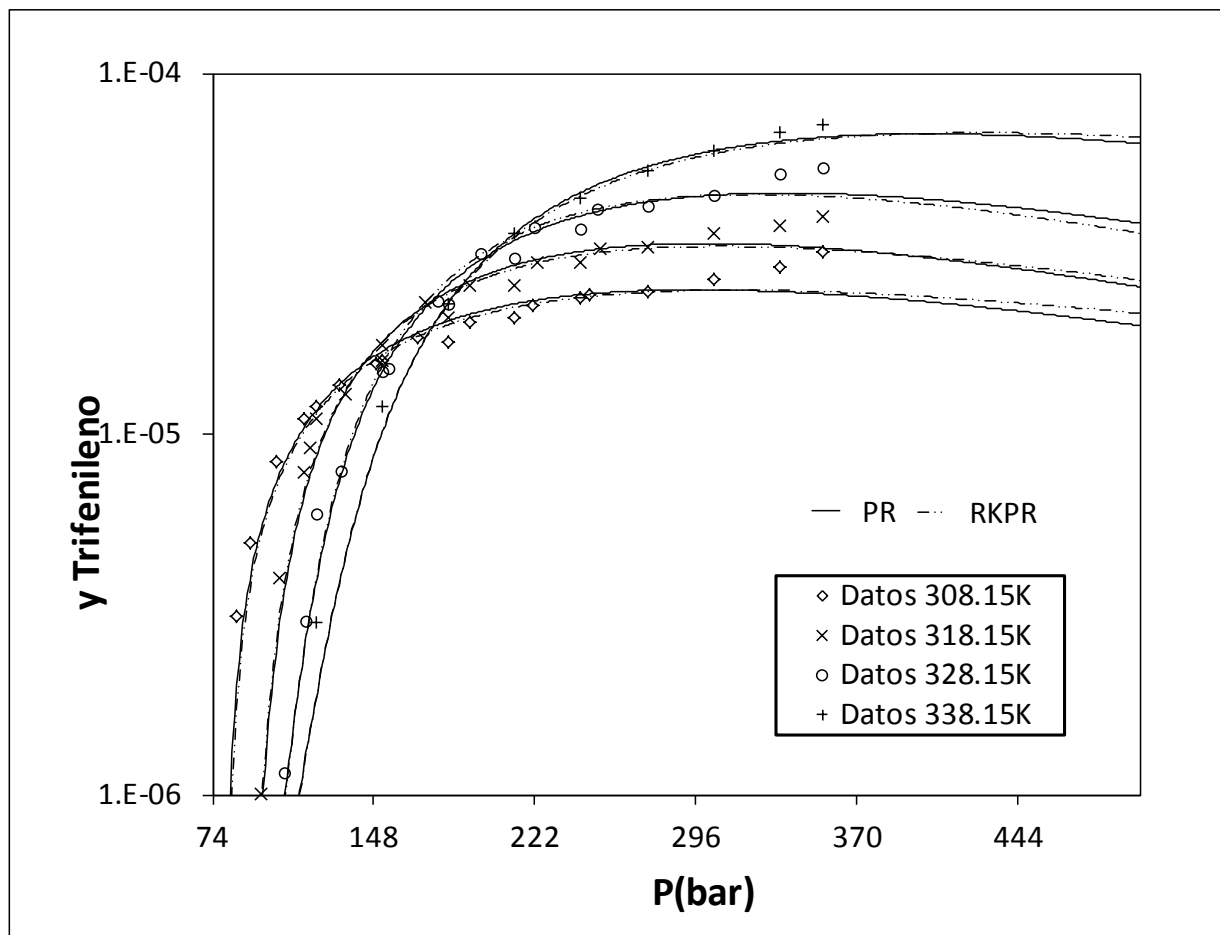


Figura 7. Predicción de la Solubilidad de Trifenileno en CO2.



Las Figuras 3 a 7, pertenecientes a la serie CO₂ + HAP, presentan las predicciones de la solubilidad de las ecuaciones de estado utilizadas en este trabajo y son comparadas con datos experimentales. Es de notar la tendencia de la RKPR sobre el modelo PR en regiones donde se presentan presiones mayores a 180bar, este comportamiento puede ser la contribución de un tercer parámetro estructural δ_1 como consecuencia de una corrección en la presión repulsiva entre las moléculas para lograr una mejoría en la predicción de solubilidad en estos sistemas de elevada asimetría.

Figura 8. Predicción de la solubilidad de n-Tetracosano en CO₂.

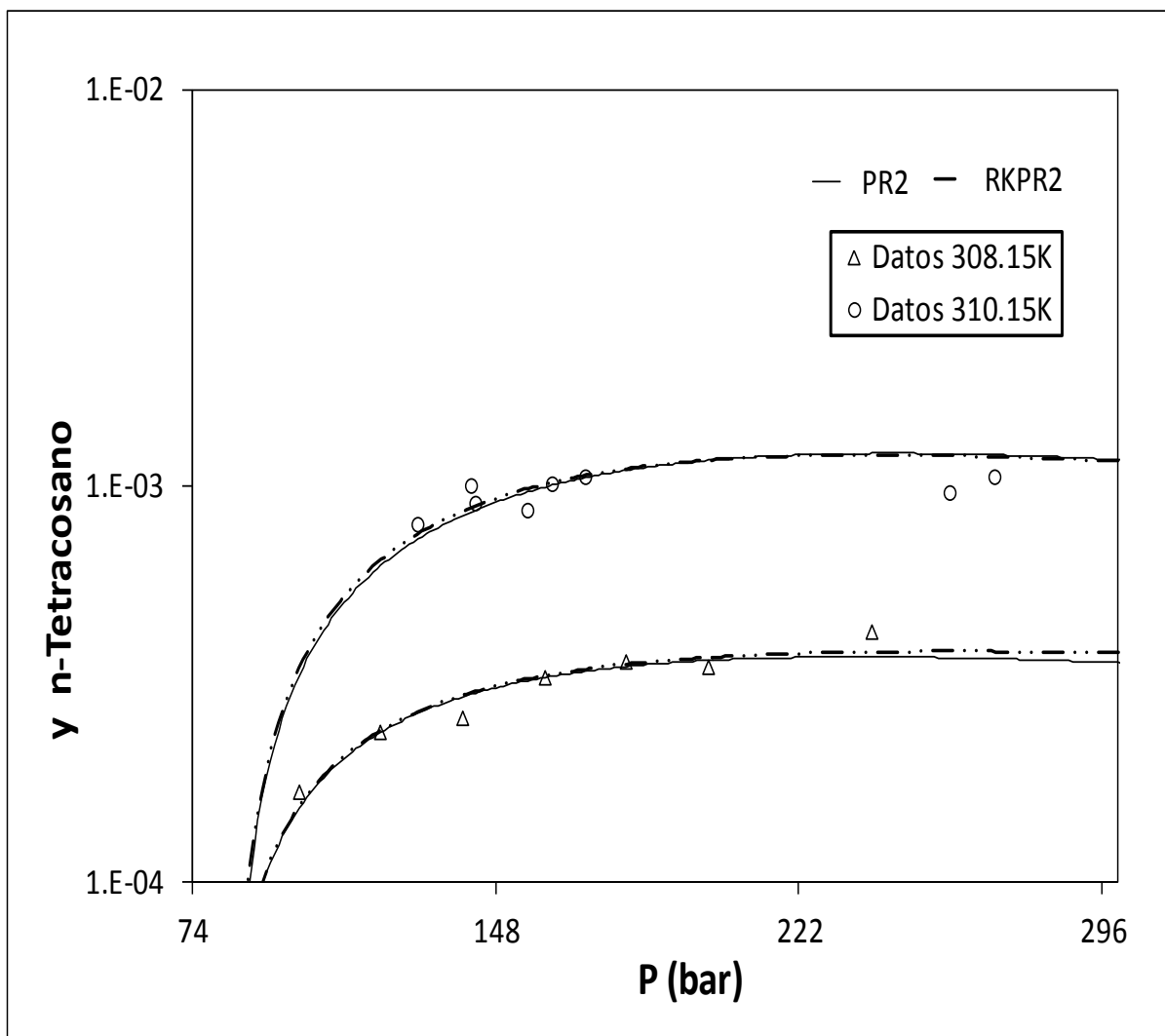


Figura 9. Predicción de la solubilidad de n-Octacosano en CO₂.

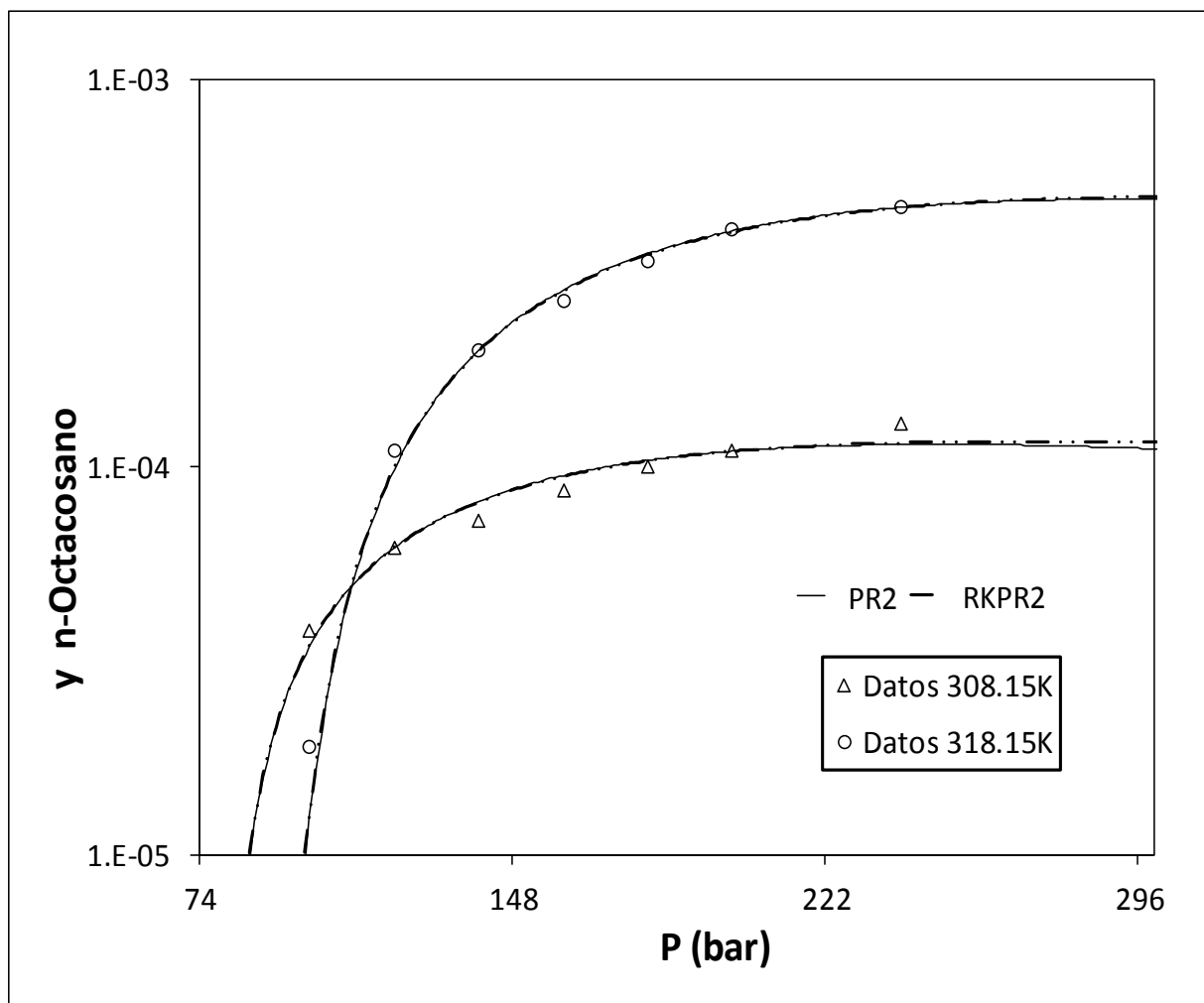
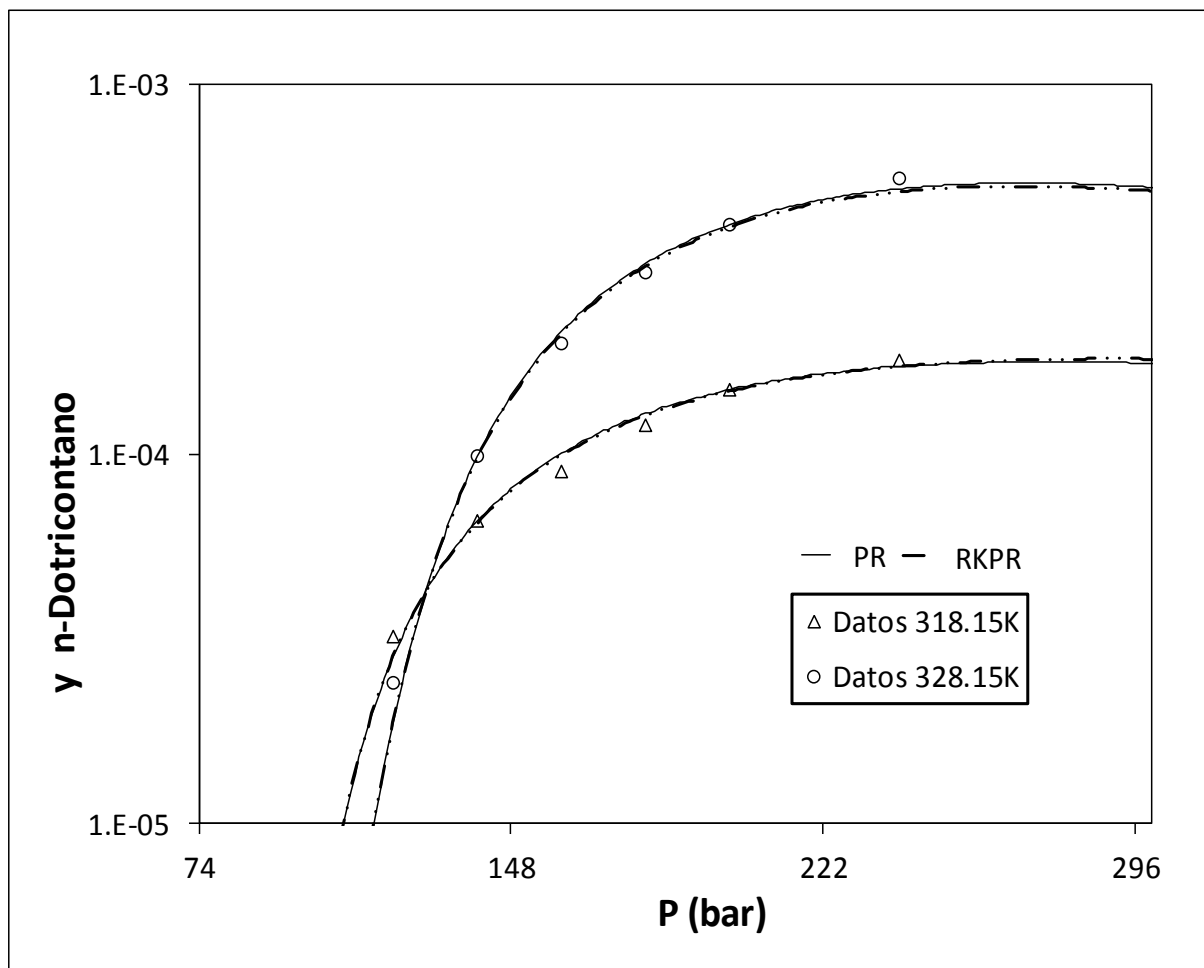


Figura 10. Predicción de la solubilidad de n-Dotricontano en CO₂.



Las Figuras 8 a 10 son pertenecientes al grupo de sistemas CO₂ + n-alcanos donde no se evidencia un efecto importante en la región de alta presión sobre la solubilidad predicha por RKPR en relación al modelo PR, sin embargo estudios reportados por Cismondi *et al.* [8-10,13] muestran una diferencia en la predicción entre RKPR y PR para el equilibrio líquido-vapor en estos sistemas.

En la predicción del equilibrio sólido-vapor para los sistemas CO₂+n-alcanos no es justificable implementar una EoS de tres parámetros como la RKPR ya que la diferencia entre la RKPR Y PR es en general del 1% para estas predicciones. A diferencia de los que se presenta en la predicción de serie CO₂+ HAP donde si es justificable implementar el modelo RKPR + QMR.

4.2 Efecto de la temperatura sobre los parámetros de interacción binaria

Figura 11. Efecto de la temperatura sobre los parámetros de interacción binaria CO₂ + HAP.

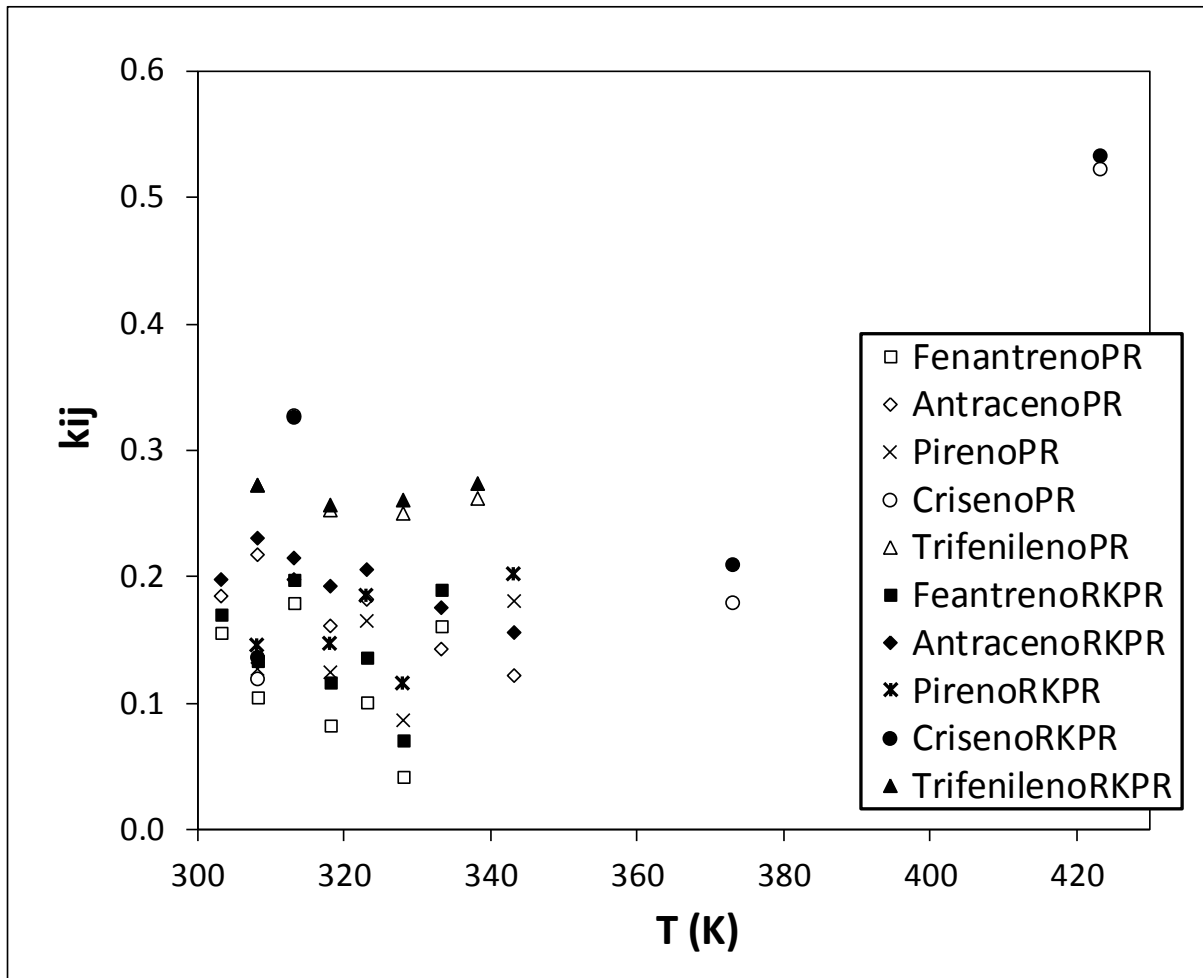
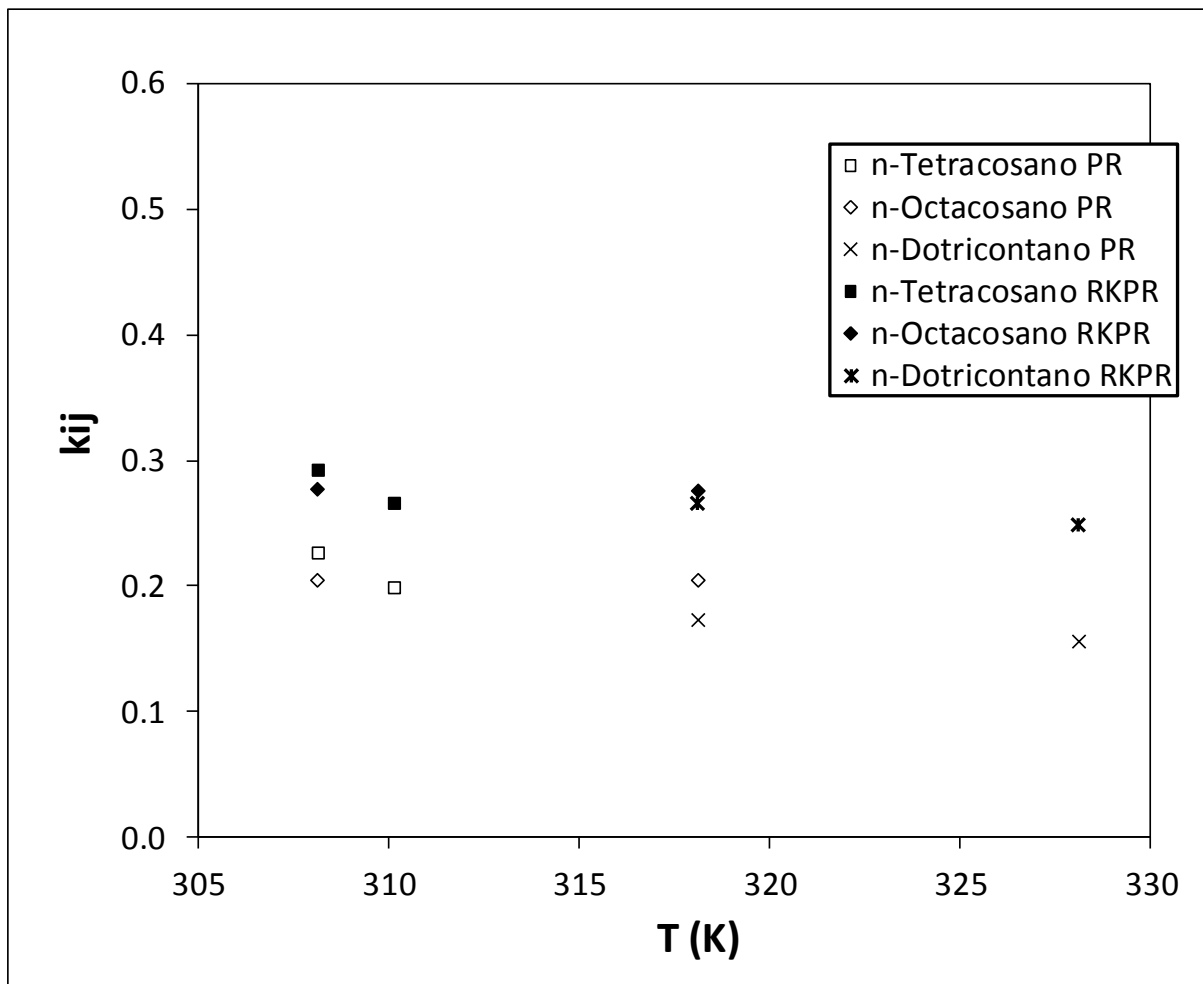


Figura 12. Efecto de la temperatura sobre los parámetros de interacción binaria CO₂ + n-alcenos.



El efecto de la temperatura sobre los parámetros de interacción binaria es notable en las dos series como se aprecia en las Figuras 11-12. si k_{ij} disminuye, la interacción molecular aumenta, se evidencia la disminución del parámetro k_{ij} en los sistemas (Fenatreno, Antraceno, n-alcenos) y un aumento en los sistemas (Pireno, Criseno, Trifenileno) por incremento de la temperatura.

En el modelamiento de equilibrio de fases sólido-vapor mediante ecuaciones de estado EoS de estos sistemas es importante la inclusión de parámetros de interacción binaria k_{ij} para el parámetro energético a y l_{ij} para el co-volumen b que corresponde a un efecto asociativo posiblemente a una corrección por la asimetría en tamaños.

4.3 Análisis de estabilidad

Tabla 8. Trabajos reportados para la serie CO₂ + (Fenantreno, Antraceno).

T(K)	P(bar)	Modelo ^a	$ \Delta y \%$ ^b	N ^c	Referencia
Fenantreno					
308-338	80-415	PR1	21.5	189	[49]
308-338	80-415	PR2	10.9	189	[49]
313-333	107-350	PR-WS	4.5	86	[18]
318-343	104-415	LCVM	15.5	50	[52]
308-338	80-415	MH3	6.5	189	[51]
308-343	78-415	UNQUAC	13.9	297	[53]
Antraceno					
313-333	80-470	PR1	37.4	42	[51]
313-333	80-470	PR2	31.1	42	[51]
313-333	118-356	PR-WS	3.2	90	[18]
323-343	91-415	LCVM	18.7	23	[52]
313-333	80-470	MH3	24.0	42	[51]
298-343	92.6-470	UNQUAC	16.8	224	[50]

^a modelo: PR1= PR + regla mezclado de van der Waals1, PR2= PR+QMR, PR-WS= PR+ regla de mezclado de Wong Sanders, LCVM = Combinación lineal de Vidal-Michelsen, MH3 = PR+ regla de mezclado de Mohamed y Holder, UNQUAC= UNiversal QUAsiChemical, ^b $|\Delta y| \%$ = $\frac{100}{N} \sum \left[\frac{y_{cal} - y_{exp}}{y_{exp}} \right]$, ^c N=cantidad de datos,

Tabla 9. Trabajos reportados para la serie CO₂ + (Pireno, Criseno, Trifenileno).

T(K)	P(bar)	Modelo ^a	Δy % ^b	N ^c	Referencia
Pireno					
308-328	80-250	PR1	6.9	120	[35]
308-328	80-250	PR2	6.7	120	[35]
308-343	84-483	LCVM	25.2	22	[52]
313-323	107-350	PR-WS	2.9	64	[18]
308-343	83-484	UNIQUAC	5.5	245	[53]
Criseno					
308.00	80-250	PR1	3.2	11	[35]
308.00	80-250	PR2	2.8	11	[35]
308.00	84-251	UNIQUAC	1.0	11	[53]
Trifenileno					
308-328	80-250	PR1	4.9	28	[35]
308-328	80-250	PR2	4.8	28	[35]
308-328	85-356	UNIQUAC	4.9	37	[53]

^a modelo: PR1= PR + regla mezclado de van der Waals1, PR2= PR+QMR, PR-WS= PR+ regla de mezclado de Wong Sanders, LCVM = Combinación lineal de Vidal-Michelsen. UNIQUAC= UNlversal QUAsiChemical, ^b |Δy %| = $\frac{100}{N} \sum \left[\frac{y_{cal}-y_{exp}}{y_{exp}} \right]$, ^c N=cantidad de datos,

Tabla 10. Trabajos reportados para la serie CO₂ + n-alcenos.

T(K)	P(bar)	Modelo ^a	Δy % ^b	N ^c	Referencia
n-Tetracosano					
308-310	88-459	PR2	7.5	17	[54]
308-310	88-459	CS-VDW	6.6	17	[54]
308	90-350	PR1	8.50	7	[55]
n-Octacosano					
308-318	100-240	PR2	7.4	14	[54]
308-318	100-240	CS-VDW	10.9	14	[54]
308-318	100-240	PR1	7.00	14	[55]
n-Dotricontano					
318-328	100-240	PR2	10.8	14	[54]
318-328	100-240	CS-VDW	16.8	14	[54]
318-328	100-240	PR1	8.35	14	[55]

^a modelo: PR1= PR + regla mezclado de van der Waals1, PR2= PR+QMR, CS-WDW: Carnahan-Starling + regla mezclado de van der Waals1, ^b |Δy %| = $\frac{100}{N} \sum \left[\frac{y_{cal}-y_{exp}}{y_{exp}} \right]$, ^c N=cantidad de datos,

Los resultados de este trabajo fueron satisfactorios para el rango de aplicación de que brindan los datos experimentales reportados en la Tabla 4 y contrastados con investigaciones anteriores reportadas en las Tablas 8 a 10. Las desviaciones en las predicciones del equilibrio sólido-vapor de este trabajo pueden estar relacionadas en gran medida a grandes diferencias experimentales entre autores como lo muestra la Figura 4, para la solubilidad de Antraceno a una condición de 323.15K se tiene una desviación de 18.8% y en la Figura 5 para la solubilidad de Pireno a una condición de 343.15K donde los autores reportan incertidumbres experimentales del 5%, 20% y 40%.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este trabajo se abordó un aspecto importante de la Ingeniería del Equilibrio de Fases, la predicción del equilibrio sólido-vapor a altas presiones en mezclas asimétricas CO_2 + HAP y CO_2 + n-alcanos la cuales son de gran interés para la industria del petróleo.

- Para estos sistemas estudiados se logró una predicción satisfactoria del equilibrio sólido-vapor con la incursión de una nueva ecuación de estado, la RKPR que ofrece un grado de libertad mayor atribuido a su tercer parámetro estructural, logrando un efecto notorio en la región de alta presión superior a 180 bar para sistemas CO_2 + HAP, donde los modelos convencionales de dos parámetros como la Peng-Robinson son ineficientes.
- Es de resaltar que hasta la actualidad el modelo RKPR se abordó en el equilibrio líquido-vapor lo que sin duda abre un nuevo camino de investigación para esta ecuación de estado.
- Los parámetros de interacción binaria generan un mayor grado de ajuste al modelamiento descrito por una ecuación de estado para los sistemas de estudio de este trabajo
- La calidad, cantidad y rango datos experimentales son muy importantes cuando se requiere de la obtención de parámetros óptimos para el modelamiento de procesos mediante modelos basados en ecuaciones de estado, por tanto como recomendación se debería pensar en un criterio de estabilidad termodinámica para la recopilación de datos experimentales hallados en la literatura.
- Propiciar investigaciones futuras para analizar el efecto en el equilibrio de fases sólido-vapor por la inclusión de un parámetro de interacción en el tercer parámetro estructural de la RKPR EoS.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. Hunt B., Muir D., Sommer M.; "The Potential Macroeconomic Impact of the Unconventional Oil and Gas Boom in the United States;" Working Paper 15/92, International Monetary Fund, Washington, DC. 2015.
- [2]. Barclays; Oil Rally in Perspective; Asset Allocation Research; 2015.
- [3]. Zirrahi M., Hassanzadeh H., Abedi J., Moshfeghian M.; Prediction of Solubility of CH₄, C₂H₆, CO₂, N₂ And CO in Bitumen; J. Chem. Eng. vol 92, 563–57, 2014
- [4]. Li X., Yang D., Fan Z.; Phase behavior and viscosity reduction of CO₂ -heavy oil at high pressure and elevated temperatures, SPE-170057-MS, in: SPE Heavy Oil Conference; Calgary, AB, 10–12 June, 2014.
- [5]. Freitag N. P., Kristoff B.J.; Comparison of carbon dioxide and methane as additives at steamflood conditions; SPE J. 14–18. 1998.
- [6]. Kokal S. L., Sayegh S G.; Phase behavior and physical properties of CO₂ – saturated heavy oil and its constitutive fractions: experimental data and correlations; J. Petroleum Science and Engineering, vol. 9 289–302, 1993.
- [7]. Mullins O. C., Sheu E. Y., Hammami A., Marshall A. G.; Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics; Springer, 2007.
- [8]. Cismondi M. , Mollerup J., Brignole E. A., Zabaloy M. S.; Modeling the high-pressure phase equilibria of carbon dioxide-triglyceride systems: A parameterization strategy; Fluid Phase Equilibria, vol. 281, 1,. 40–48, Jul. 2009.
- [9]. Hegel P. E., Mabe G. D. B., Pereda S., Zabaloy M. S, Brignole E. A.; Phase equilibrium engineering of the extraction of oils from seeds using carbon dioxide + propane solvents mixtures; J. of Supercritical Fluids, vol. 37, 3,. 316–322, May 2006.
- [10]. Cismondi M., Rodriguez-Reartes S. B., Milanesio J. M., Zabaloy M. S.; Phase Equilibria of CO₂ + n-Alkane Binary Systems in Wide Ranges of Conditions: Development of Predictive Correlations Based on Cubic Mixing Rules; Ind. Eng. Chem. Res., vol. 51, 6232–6250, 2012.
- [11]. Jindrova T., Mikyska J., Firoozabadi A.; Phase Behavior Modeling of Bitumen and Light Normal Alkanes and CO₂ by PR-EoS and CPA-EoS; Energy Fuels, vol.30, 1, 515–525, 2016.
- [12]. Arya A., Liang, N. S., Georgios M. K.; Modeling of Asphaltene Onset Precipitation Conditions with Cubic Plus Association (CPA) and Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) Equations of State; Energy & Fuels, vol. 30, 8, 6835-6852, 2016.

- [13]. Cismondi M., Mollerup J.; Development and application of a three-parameter RK-PR equation of state; *Fluid Phase Equilibria*, vol. 232, 1–2, 74–89, May 2005.
- [14]. Cismondi M., Galdo M. V., Gomez M. J., Tassin N. G., Yanes M.; High pressure phase behavior modeling of asymmetric alkane + alkane binary systems with the RKPR EoS; *Fluid Phase Equilibria*, vol. 362, 125–135, 2014
- [15] Cismondi D. M., Cruz D. J., Gomez M., Montoya G.; Modelling the phase behavior of alkane mixtures in wide ranges of conditions: New parameterization and predictive correlations of binary interactions for the RKPR EoS. *Fluid Phase Equilib.*, vol 403, 49-59. 2015.
- [16]. Pedersen K. S.; Christensen P. L.; Shaikh. J. A.; *Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids*; CRC Press, Nov 1, 2006.
- [17]. Valderrama J. O.; Zavaleta Jack; Thermodynamic consistency test for high pressure gas–solid solubility data of binary mixtures using genetic algorithms; *J. of Supercritical Fluids*, vol. 39, 20–29, 2006.
- [18]. Valderrama J. O.; Gonzalez N. A.; Alvarez V. H.; Gas-Solid Equilibrium in Mixtures Containing Supercritical CO₂ Using a Modified Regular Solution Model; *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 42, 3857-3864, 2003.
- [19]. Nasri L.; Bensaad S.; Bensetiti. Z.; Correlation and Prediction of the Solubility of Solid Solutes in Chemically Diverse Supercritical Fluids Based on the Expanded Liquid Theory; *Advances in Chemical Engineering and Science*, vol. 3, 255-273, 2013.
- [20]. Škerget M, Novak-Pintarič Z., Knez Z., Kravanja Z.; Estimation of solid solubilities in supercritical carbon dioxide: Peng–Robinson adjustable binary parameters in the near critical region; *Fluid Phase Equilibria*, vol. 203, 111–132, 2002.
- [21]. Rodriguez-Reartes S. B.; Cismondi M., Zabaloy M. S.; Modeling Approach for the High Pressure Solid-Fluid Equilibrium of Asymmetric Systems; *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 50, 3049–3059, 2011.
- [22]. Kontogeorgis G. M., Folas G. K.; *Thermodynamic Models for Industrial Applications: From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories*; Wiley, 2010.
- [23]. Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; de Azevedo, E. G; *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*; Prentice-Hall, 1999.
- [24]. Cismondi M; *Ingeniería del equilibrio entre fases: Diagramas globales y modelado de mezclas asimétricas con CO₂*; Tesis Doctoral, Universidad del Sur, 2005.

- [26] Duque V., Fadrique J.; Van der Waals más que una ecuación cubica de estado; Educ Quim.; vol 26(3):187-194, 2015.
- [25]. Waals van der; De continuïteit van den gasen Vloeistofoestand; 1873.
- [27]. Michelsen M.L., Mollerup J.; Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects; Tie-Line Publications, Second edition 2007.
- [28]. Peng D. Y., Robinson D. B.; A new two-constant equation of state; Ind. Eng. Chem. Fundamentals, vol. 15, 59. 1976.
- [29]. Zabaloy M. S.; Cubic Mixing Rules; Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 47, 5063–5079. 2016.
- [30]. Strausz O. P., Mojelsky T. W., Lown E. M.; The molecular structure of asphaltene: an unfolding story; FUEL, Vol 71, 1355. 1992.
- [31]. Ashtari M, Carbognani Ortega L, Lopez-Linares F, Eldood A, Pereira-Almao P.; New Pathways for Asphaltenes Upgrading Using the Oxy-Cracking Process.; Energy and Fuels., vol. 30(6):4596-4608.2016.
- [32]. Zendehboudi S, Shafiei A, Bahadori A, James L. A., Elkamel A, Lohi A.; Asphaltene precipitation and deposition in oil reservoirs - Technical aspects, experimental and hybrid neural network predictive tools; Chem Eng Res Des.,vol 92(5):857-875. 2014.
- [33]. Rowley R.L., Wilding W.V., Oscarson J.L., Yang Y., Zundel N.A., Daubert T.E., Danner R.P.; DIPPR Data Compilation of Pure Compound Properties; Design Institute for Physical Properties, AIChE, New York, 2003.
- [34]. Nikolaidis IK, Boulougouris GC, Peristeras LD, Economou IG.; Equation-of-State Modeling of Solid-Liquid-Gas Equilibrium of CO₂ Binary Mixtures; Ind Eng Chem Res.,vol 55 , 6213-6226, 2016.
- [35]. Huang C-C, Tang M, Wei-Han T, Chen Y-P.; Calculation of the solid solubilities in supercritical carbon dioxide using a modified mixing model; Fluid Phase Equil.; Vol 179(1-2): 67-84, 2001.
- [36]. Coutos P, Magoulas K, Kontogeorgis GM.; Prediction of solid-gas equilibria with the Peng-Robinson equation of state; J Supercrit Fluids, vol. 25(3):197-212. . 2003.
- [37]. Barna L, Blanchard J-M, Rauzy E, Berro C.; Solubility of Fluoranthene, Chrysene, and Triphenylene in Supercritical Carbon Dioxide; J Chem Eng Data., vol. 41(6):1466-1469, 1996.
- [38]. Lide D.R.; CRC Handbook of chemistry and physics; CRC PRESS, edition 84, 2003-2004.

- [39]. Oja V, Suuberg EM.; Vapor Pressures and Enthalpies of Sublimation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives; J. Chem. Eng. Data, vol. (97):486-492. 1998.
- [40]. Pouillot FLL, Chandler K, Eckert CA.; Sublimation Pressures of n-Alkanes from C₂₀H₄₂ to C₃₅H₇₂ in the Temperature Range 308-348 K; Ind. Eng. Chem. Res., vol (95):2408-2413.1996.
- [41]. Bartle KD, Clifford AA, Jafar SA.; Measurement of solubility in supercritical fluids using chromatographic retention: the solubility of fluorene, phenanthrene, and pyrene in carbon dioxide; J Chem Eng Data., vol. 35(3):355-360. 1990.
- [42]. Johnston KP, Zlger DH, Eckert' CA.; Solubilities of Hydrocarbon Solids in Supercritical Fluids. The Augmented van der Waals Treatment Introduction Heavy nonvolatile organic solids dissolve in supercritical; Ind Eng Chem Fundam., vol. 21:191-197. 1982.
- [43]. Anitescu G, Tavlarides LL.;Solubilities of solids in supercritical fluids-I. New quasistatic experimental method for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) + pure fluids.; J Supercrit Fluids, vol. 10:175-189, 1997.
- [44]. Kosal E, Holder GD.; Solubility of anthracene and phenanthrene mixtures in supercritical carbon dioxide. J Chem Eng Data., vol. 32:148-150. 1987.
- [45]. Yau JS, Tsai FN.; Solubilities of heavy n-paraffins in subcritical and supercritical carbon dioxide; J Chem Eng Data, vol. 38(2):171-174. 1993.
- [46]. Miller DJ, Hawthorne SB, Clifford AA, Zhu S.; Solubility of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Supercritical Carbon Dioxide from 313 K to 523 K and Pressures from 100 bar to 450 bar; J Chem Eng Data., vol.41(4):779-786. 1996.
- [47]. Tsai F, Yau J.; Solubility of carbon dioxide in n-tetracosane and in n-dotriacontane; J. Chem. Eng. Data, vol. 43-45. 1990.
- [48]. Chandler K, Pouillot FLL, Eckert CA.; Phase Equilibria of Alkanes in Natural Gas Systems. 3. Alkanes in Carbon Dioxide; J. Chem. Eng. Data, vol;(2):6-10. 1996.
- [49]. Furuya T, Teja AS.; The solubility of high molecular weight n -alkanes in supercritical carbon dioxide at pressures up to 50 MPa.; J. of Supercritical Fluids, vol. 29:231-236. 2004.
- [50]. Simon D.; Evolutionary Optimization Algorithms; Wiley 2013,
- [51]. Škerget M, Novak-Pintarič Z, Knez Ž, Kravanja Z.; Estimation of solid solubilities in supercritical carbon dioxide: Peng-Robinson adjustable binary parameters in the near critical region; Fluid Phase Equilib., vol. 203(1-2):111-132. 2002.

[52]. Spiliotis N., Magoulas K., Tassios D.; Prediction of the solubility of aromatic hydrocarbons in supercritical CO₂ with EoS/G E models; Fluid Phase Equilibria, vol. 102, 121 – 141, 1994.

[53]. Nasri L, Bensefati Z, Bensaad S.; Correlation of the solubility of some organic aromatic pollutants in supercritical carbon dioxide based on the UNIQUAC equation; Energy Procedia., vol. 18:1261-1270. 2012.

[54]. Li H, Li S, Shen B.; Correlation and prediction of the solubilities of solid n-alkanes in supercritical carbon dioxide using the Carnahan–Starling–van der Waals model with a density-dependent parameter; Fluid Phase Equilib., vol 325:28-34. 2012.

[55]. Jha SK, Madras G. ; Modeling the solubilities of high molecular weight n-alkanes in supercritical carbon dioxide; Fluid Phase Equilibria, vol. 22, 59–62, 2004.

GLOSARIO

Símbolos

a_c	Parámetro energético crítico
$a(T)$	Parámetro energético en función de temperatura
b	Co-volumen
$\delta 1$	Tercer parámetro
φ	Coefficiente de actividad
φ^{sat}	Coefficiente de actividad en condición de saturación
i	Componente i
l_{ij}	Parámetro de interacción del término repulsivo
N	Número de datos
j	Componente j
k	Factor exponencial de término energético
K	Grados kelvin
k_{ij}	Parámetro de interacción del término energético
P	Presión
P_c	Presión crítica
P^{sat}	Presión de saturación del sólido
T	Temperatura
T_c	Temperatura crítica
T_r	Temperatura reducida
T_m	Temperatura del punto triple
R	constante de los gases ideales
s	Fase sólida
V	Fase vapor
V_s	volumen molar del sólido

y fracción molar

$|\Delta y\%|$ función objetivo

X Vector de búsqueda

Z Factor de compresibilidad

Z_c Factor de compresibilidad crítico

Abreviaciones

PR1: Peng- Robinson, regla mezcla van der waals 1.

PR2: Peng- Robinson, regla mezcla van der waals 2.

PR+WS: Peng- Robinson + Wong Sanders.

LCVM: Combinación lineal de Vidal-Michelsen.

MH3: Peng- Robinson, regla de mezcla Mohamed y Holder.

UNIQUAC: UNiversal QUAsiChemical.

CS-WDW: Carnahan–Starling, van der Waals.

HAP: Hidrocarburos aromáticos policíclicos.

ESV: Equilibrio solido-vapor.

EoS: Equation of State.

ANEXOS

Módulo de equilibrio sólido-vapor

Módulo de RKPR

```
! ATOMS - Applied Thermodynamics and Molecular Simulation
```

```
!=====
```

```
=====
```

```
!
```

```
! Nome do arquivo: EOS.for
```

```
! Projeto: Precipitação de ASFALTENOS
```

```
! Conteúdo: Implementação de equações de estado para mistura e  
componentes puros
```

```
!
```

```
!=====
```

```
=====
```

```
module EOS
```

```
implicit none
```

```
contains
```

```
!CALCULATION OF RKPR"
```

```
a"=====
```

```
=====
```

```
subroutine EnergyParam (Acentric, Tc, Pc, a, b, c, d, T, comp)
```

```
!Arguments
```

```
real(8) :: Acentric(*), Tc(*), Pc(*), a(*), b(*), c(*), d(*), ac(2), kij
```

```
real(8) :: T, alfa, R, J1, J2, J3, J4 !R = cm3.bar/(mol.K)
```

```
integer :: i, comp
```

```
R = 83.14462175d0
```

```
do i = 1, comp
```

```
    alfa = (3.d0/(2.d0+(T/Tc(i))))**d(i)
```

```
        J1=(1.d0+c(i)*c(i))/(1.d0+c(i))
```

```
        J2=1.d0+((2*(1.d0+c(i)))**(1.d0/3.d0))+4.d0/(1.d0+c(i))**(1.d0/3.d0)
```

```
        J3=(3.d0*J2*J2+3.d0*J2*J1+J1*J1+J1-1.d0)/((3.d0*J2+J1-1.d0)**2)
```

```
    ac(i)=J3*((R*Tc(i))**2)/Pc(i)
```

```
        a(i) = ac(i)*alfa
```


$$J4=1.d0/(3.d0*J2+J1-1.d0)$$

$$b(i) = J4*R*Tc(i)/Pc(i)$$

enddo

```
kij= ((0.5d0*2673.0*(298.15/343.15)**(4444.0/2673.0 - 1.d0))-
((sqrt(a(1))/(b(1)*c(1))) -
(sqrt(a(2))/(b(2)*c(2))))**2)/(2*(sqrt(a(1)*a(2)))/(b(1)*b(2)*c(1)*c(2)))
print*, kij , "kij"
end subroutine
```

```
!=====
=====
=====
```

!VAN DER WAALS ONE FLUID MIXING

```
RULE=====
=====
```

```
subroutine VdW1fMIX (comp, a, b, c, BinIntCoef, CinIntCoef, DinIntCoef,
MoleFrac, Samix,Sbmix,Scmix, amix, bmix, cmix,index )
```

!Arguments

```
real(8) :: a(*), b(*), c(*), BinIntCoef(comp, comp), MoleFrac(comp), amix, bmix,
cmix, Samix, Sbmix,Scmix, CinIntCoef(comp, comp), DinIntCoef(comp, comp)
integer :: comp, index
```

!Local

```
real(8) :: norm, MoleFracAux(comp)
integer :: i, j
```

!Normalizing mole fractions

```
norm = 0.0d0
do i = 1, comp
norm = norm + MoleFrac(i)
enddo
```

```
do i = 1, comp
MoleFracAux(i) = MoleFrac(i)/norm
enddo
```

```
bmix = 0.0d0
amix = 0.0d0
cmix = 0.0d0
Samix= 0.0d0
Sbmix=0.0d0
Scmix=0.0d0
```

```

do i = 1, comp
  !Parameter "b" mixing rule

  !Parameter "a" mixing rule
  do j = 1, comp
    amix = amix + MoleFracAux(i)*MoleFracAux(j)*dsqrt(a(i)*a(j))*(1.d0 -
BinIntCoef(i,j))
    bmix = bmix + 0.5d0*MoleFracAux(i)*MoleFracAux(j)*(b(i)+b(j))*(1.d0 -
CinIntCoef(i,j))
    cmix = cmix + 0.5d0*MoleFracAux(i)*MoleFracAux(j)*(c(i) + c(j))*(1.d0 -
DinIntCoef(i,j))
  enddo
  Samix = Samix + 2.0d0*MoleFracAux(i)*sqrt(a(index)*a(i))*(1.0d0 -
BinIntCoef(index,i))
  Sbmix = Sbmix + MoleFracAux(i)*(b(index) + b(i))*(1.0d0 - CinIntCoef(index,i))
  Scmix = Scmix + MoleFracAux(i)*(c(index) + c(i))*(1.0d0 - DinIntCoef(index,i))
  enddo

end subroutine

=====
=====
=====

!Calculation of fugacity coefficient of component "index" in mixture via RKPR or
SRK=====
subroutine fugacity(T, P, a, b, c, amix, bmix, cmix, Samix, Sbmix, Scmix, FugCoef,
root, Vol, sigma_eos, epsilon_eos, comp)

!Arguments
real(8) :: a, b, c, amix, bmix, cmix, FugCoef, Vol, T, P, Samix, Sbmix,Scmix, pcal,
sigma_eos, epsilon_eos, db,dc
integer :: root

real(8) :: V(3), coefCubic(4), Z !R = cm3.bar/(mol.K)
real(8) :: Vaux(3), aux, bux, R
integer :: i, nreal, comp

!Local Energia de H

real(8) :: N, DN, K, DK, GE1, GE2, GE3, F1, F2, F3
! //root = 0 --> Vapor/////
! ///root = 1 --> Liquid////
! ////root = 2 --> Pure Solid///
!//////////

R = 83.14462175d0

```

```

!Initializing volume vector
V(1) = 0.0d0
V(2) = 0.0d0
V(3) = 0.0d0

db= Sbmix
dc= Scmix
!Defining auxiliary variable
aux = P/(R*T)
bux=(1.d0-cmix)/(1.d0+cmix)
N= (bmix+bmix*cmix**2)/(1+cmix)

DN= (db*(cmix - (cmix-1)/(1+cmix))) + ((bmix*dc - (bmix*dc/(1+cmix)) +
bmix*dc*(cmix-1)) / ((1+cmix)*(1+cmix)))

K= (cmix*bmix*bmix - (cmix*bmix)**2)/(1+cmix)
DK= (dc - 2*dc*bmix**2)/(1+cmix) + 2*db*bmix*(cmix-cmix**2)/(1+cmix)-
((dc*bmix*bmix)*(cmix-cmix**2))/((1+cmix)*(1+cmix))

GE1=sqrt((N/2.d0)*(N/2.d0) - K)
GE2= bux*bmix
GE3= cmix*bmix

!Cubic equation coefficients
coefCubic(1) = 1.d0
coefCubic(2) = bux*bmix + cmix*bmix - bmix- R*T/P      !MUDE BMIX * MIB**2
coefCubic(3) = (-cmix*bmix*bmix - bux*bmix*bmix + bux*cmix*bmix*bmix) + (-
bux*bmix*R*T - cmix*bmix*R*T + amix)/P
coefCubic(4) =(-amix*bmix - bmix*bmix*R*T*cmix*bux - cmix*bux*P*bmix**3)/P

!Cubic equation solver
call cubic(coefCubic(1),coefCubic(2),coefCubic(3),coefCubic(4),V(1),V(2),V(3))

!Selecting cubic equation root
nreal = 0
do i = 1 , 3
  if (V(i) .gt. 0.0d0) then
    nreal = nreal + 1
    Vaux(nreal) = V(i)
  endif
enddo

if (nreal .eq. 1) then
  Vol = Vaux(1)
  !print*, Vaux(1), "Volumen"
elseif (nreal .eq. 2) then
  if (root .eq. 2 .or. root .eq. 1) then
    Vol = min(Vaux(1), Vaux(2))
  !print*, Vaux(1), Vaux(2), "Volumen"

```

```

elseif (root .eq. 0) then
  Vol = max(Vaux(1), Vaux(2))
  !print*, Vaux(1), Vaux(2), "Volumen"
endif
elseif (nreal.eq.3) then
  if (root .eq. 2 .or. root .eq. 1) then
    Vol = min(Vaux(1), Vaux(2),Vaux(3))
    !print*, Vaux(1), Vaux(2), Vaux(3), "Volumen"
  elseif (root .eq. 0) then
    Vol = max(Vaux(1), Vaux(2),Vaux(3))
    !print*, Vaux(1), Vaux(2), Vaux(3), "Volumen"
  endif
endif

!Compressibility factor
pcal=(R*T/(vol-bmix))-(amix/((vol+cmix*bmix)*(vol+bux*bmix)))
Z = Vol*aux
!print*,Z ,"Z "
if (comp .eq. 1) then
  F1=0.0
  F2= Z-1.0
  F3= -log(1.d0-(bmix/vol))-(amix/(R*T*bmix*(cmix-
bux)))*log((Vol+bmix*cmix)/(Vol+bux*bmix))
  else

  F1 = log(vol/(vol-bmix)) + (db/(vol-bmix))
  F2 = (0.5d0/(R*T))*((Samix/GE1) - ((amix*N*DN/4.d0 + DK)/(((N/2.d0)*(N/2.d0) -
K)*sqrt((N/2.d0)*(N/2.d0) - K))))*log((vol+ GE2)/(vol+GE3))
  F3 = -(amix*DN*((N*vol/2.d0) + K)/(2.d0*((N/2.d0)*(N/2.d0) - K)*(vol*vol + N*vol +
K)*R*T))

  end if

!ln(Fugacity coefficient)

  FugCoef = F1+F2+F3 - log(Z)
  !print*, FugCoef, Z, F3, "gggg"
end subroutine

=====
=====
=====

end module EOS

```

Módulo de Pen-Robinson.

ATOMS - Applied Thermodynamics and Molecular Simulation

```
!=====
=====
!
```

```
! Nome do arquivo: EOS.for
```

```
! Projeto: Precipitação de ASFALTENOS
```

```
! Conteúdo: Implementação de equações de estado para mistura e
componentes puros
```

```
!=====
=====
```

```
module EOS
```

```
implicit none
```

```
contains
```

```
!CALCULATION OF PENG-ROBINSON EoS PARAMETER
```

```
"a"=====
=====
```

```
subroutine EnergyParam (Acentric, Tc, Pc, a, T, comp)
```

```
!Arguments
```

```
real(8) :: Acentric(*), Tc(*), Pc(*), a(*), T
```

```
integer :: comp
```

```
!Local
```

```
real(8) :: alfa, K, R !R = cm3.bar/(mol.K)
```

```
integer :: i
```

```
R = 83.1451d0
```

```
do i = 1 , comp
```

```
if(Acentric(i) .le. 0.5d0) then
```

```
    K = 0.37464d0 + 1.54226d0*Acentric(i) - 0.26992d0*Acentric(i)*Acentric(i)
```

```
else
```

```
    K = 0.3796d0 + 1.4850d0*Acentric(i) - 0.1644d0*Acentric(i)*Acentric(i) +
0.01667d0*Acentric(i)*Acentric(i)*Acentric(i)
```

```
endif
```

```
    alfa = (1.d0 + K*(1.d0 - dsqrt(T/Tc(i))))*(1.d0 + K*(1.d0 - dsqrt(T/Tc(i))))
```

```
    a(i) = 0.45724d0*R*R*Tc(i)*Tc(i)*alfa/Pc(i)
```

```
enddo
```

```
end subroutine
```

```
!=====
```

```
=====
=====
```

!VAN DER WAALS ONE FLUID MIXING

```
RULE=====
```

```
=====
```

```
subroutine VdW1fMIX (comp, a, b, BinIntCoef, MoleFrac, Samix, amix, bmix,  
index)
```

```
!Arguments
```

```
real(8) :: a(*), b(*), BinIntCoef(comp, comp), MoleFrac(comp), Samix, amix, bmix
```

```
integer :: comp, index
```

```
!Local
```

```
real(8) :: norm, MoleFracAux(comp)
```

```
integer :: i, j
```

```
!Normalizing mole fractions
```

```
norm = 0.0d0
```

```
do i = 1, comp
```

```
norm = norm + MoleFrac(i)
```

```
enddo
```

```
do i = 1, comp
```

```
MoleFracAux(i) = MoleFrac(i)/norm
```

```
enddo
```

```
bmix = 0.0d0
```

```
amix = 0.0d0
```

```
Samix = 0.0d0
```

```
do i = 1, comp
```

```
!Parameter "b" mixing rule
```

```
bmix = bmix + MoleFracAux(i)*b(i)
```

```
!Parameter "a" mixing rule
```

```
do j = 1, comp
```

```
amix = amix + MoleFracAux(i)*MoleFracAux(j)*sqrt(a(i)*a(j))*(1.d0 -
```

```
BinIntCoef(i,j))
```

```
enddo
```

```
!EoS mixing term
```

```
Samix = Samix + 2.0d0*MoleFracAux(i)*sqrt(a(index)*a(i))*(1.0d0 -
```

```
BinIntCoef(index,i))
```

```
enddo
```

```
end subroutine
```

```
!=====
```

```
=====
```

```
=====
```

```

!Calculation of fugacity coefficient of component "index" in mixture via Peng-
Robinson or
SRK=====
subroutine fugacity(T, P, a, b, amix, bmix, Samix, FugCoef, root, Vol, sigma_eos,
epsilon_eos)

```

```

!Arguments

```

```

real(8) :: a, b, amix, bmix, FugCoef, Vol, T, P, Samix, sigma_eos, epsilon_eos
integer :: root

```

```

!Local

```

```

real(8) :: V(3), coefCubic(4), Z, R !R = cm3.bar/(mol.K)
real(8) :: Vaux(3), aux
integer :: i, nreal

```

```

! ////////////////
! //root = 0 --> Vapor/////
! ///root = 1 --> Liquid///
! ///root = 2 --> Pure Solid///
!////////////////////

```

```

R = 83.14462175d0

```

```

!Initializing volume vector

```

```

V(1) = 0.0d0
V(2) = 0.0d0
V(3) = 0.0d0

```

```

!Defining auxiliary variable

```

```

aux = P/(R*T)

```

```

!Cubic equation coefficients

```

```

coefCubic(1) = 1.0d0
coefCubic(2) = (sigma_eos + epsilon_eos - 1)*bmix - 1/aux
coefCubic(3) = sigma_eos*epsilon_eos*bmix**2 - (1/aux + bmix)*(sigma_eos +
epsilon_eos)*bmix + amix/P
coefCubic(4) = -(1/aux + bmix)*sigma_eos*epsilon_eos*bmix**2 - bmix*amix/P

```

```

!Cubic equation solver

```

```

call cubic(coefCubic(1),coefCubic(2),coefCubic(3),coefCubic(4),V(1),V(2),V(3))

```

```

!Selecting cubic equation root

```

```

nreal = 0
do i = 1 , 3
if (V(i) .gt. 0.0d0) then
nreal = nreal + 1
Vaux(nreal) = V(i)
endif
endif

```

```

enddo

if (nreal .eq. 1) then
  Vol = Vaux(1)
elseif (nreal .eq. 2) then
  if (root .eq. 2 .or. root .eq. 1) then
    Vol = min(Vaux(1), Vaux(2))
  elseif (root .eq. 0) then
    Vol = max(Vaux(1), Vaux(2))
  endif
elseif (nreal.eq.3) then
  if (root .eq. 2 .or. root .eq. 1) then
    Vol = min(Vaux(1), Vaux(2),Vaux(3))
  elseif (root .eq. 0) then
    Vol = max(Vaux(1), Vaux(2),Vaux(3))
  endif
endif

!Compressibility factor
Z = Vol*aux

!ln(Fugacity coefficient)
FugCoef = (b/bmix)*(Z-1.0d0)-log((Vol-bmix)*aux)-
amix/(bmix*R*T*(epsilon_eos-sigma_eos))*(Samix/amix-b/bmix)*&
log((Vol+epsilon_eos*bmix)/(Vol+sigma_eos*bmix))

end subroutine

!=====
=====
=====

end module EOS

```


Módulo de parametrizado equilibrio sólido-vapor

```
! ATOMS - Applied Thermodynamics and Molecular Simulation
!=====
=====
!
! Nome do arquivo: MAIN.for
! Projeto:      Precipitação de asfaltaneos
! Conteúdo:    Implementação da rotina MAIN
!
!=====
=====

!Call subroutines for DSC calculation
program MAIN

    use Modelo_module
    use Ziggurat

    implicit none

    !Local
    real(8) :: a(2), b(2), c(2), d(2), Acentric(2), Tc(2), Pc(2), Vsolid, antoine_B,
    antoine_A, antoine_C, R,tol, diff, diffaux, GradParam
    real(8), allocatable :: T_in(:), P_in(:), Composition_in(:,,:), gradient(:),error
    integer, allocatable :: FixedVar_in(:)
    integer :: i, j, comp, Npontos, input_num, output_num
    character(len = 200) :: input_name

    !Swarm Variables
    REAL(8) :: c1, c2, Sglobal , num , aux, FunObj, S
    REAL(8), DIMENSION(3) :: omega
    REAL(8), ALLOCATABLE :: xglobal(:), Sbest(:)
    REAL(8), ALLOCATABLE :: Const(:,,:), xbest(:,,:), V(:,,:), x(:,,:)
    INTEGER :: t
    INTEGER :: rnd_nmb = 254 !Seed for the Random Number Generator
    INTEGER :: k!Number of particles
    INTEGER :: nv !Number of parameters
    INTEGER :: it =200 !Number of iterations
    REAL(8), DIMENSION(2,3) :: minmax !first line stores the minimum value of each
variable
                                !second line stores the maximum value of each
variable
    !Minimum Values

    minmax(1,1) = -3
    minmax(1,2) = -3
    minmax(1,3) = -30
```

```

!Maximum Values
minmax(2,1) = 3
minmax(2,2) = 3
minmax(2,3) = 30

!Reading input data
input_name = "input.txt"
open(NEWUNIT = input_num, FILE = trim(input_name), ACTION = "read",
STATUS = "old")

Pc(1) = 73.83d0
Tc(1) = 304.2d0
Acentric(1) = 0.2236d0
c(1) = 1.9722d0
d(1) = 2.17373d0
comp = 2

read(input_num, *) Pc(2), Tc(2), Acentric(2), c(2), d(2), antoine_A, antoine_B,
antoine_C, Vsolid !revisar borrar

read(input_num, *) Npontos

allocate(T_in(Npontos), P_in(Npontos), FixedVar_in(Npontos),
Composition_in(2,Npontos))

do i = 1,Npontos
read(input_num, *) (Composition_in(j,i), j = 1, comp), FixedVar_in(i), T_in(i),
P_in(i)
enddo

close(input_num) !Archivo de entrada!

!!INITIALIZING PARTICLE SWARM
OPTIMIZATION!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
ALLOCATE(x(5,10000) , xbest(10000,5), xglobal(5), const(2,5), V(10000,5) ,
Sbest(10000) )

OPEN(NEWUNIT=output_num,file="Resultados.out", action =
"write",status="replace")
Vsolid = Vsolid*1000.d0
R = 83.14462175d0 !R = cm3.bar/(mol.K)

c1 = 1.5d0
c2 = 1.5d0

! omega[2] must be greater than omega[3]
omega(2) = 0.8d0
omega(3) = 0.5d0

```

```

do nv = 1,3
  WRITE(output_num,*) "nv = ",nv

  if(nv .eq. 1) then
    k = 200
  elseif(nv .eq. 2) then
    k = 500
  else
    k = 1500
  endif

  x = 0.0
  xbest = 0.0
  xglobal = 0.0
  const = 0.0
  V = 0.0
  Sbest = 0.0

  !first iteration
  Sglobal = 10000 !Sglobal initialization
  t=0

  ! i refers to the particle, j to the parameter
  DO i=1,k
    DO j =1, nv
      Const(1,j) = uni()
      x(j,i) = minmax(1,j)+Const(1,j)*(minmax(2,j)-minmax(1,j))
      xbest(i,j) = x(j,i)
      V(i,j)=0.0
    END DO

    CALL
Modelo(a,b,c,d,Acentric,Tc,Pc,Vsolid,antoine_B,antoine_A,antoine_C,x(:,i),comp,Np
ontos,T_in,P_in,FixedVar_in,Composition_in,S)
      Sbest(i) = S

      IF (Sbest(i) < Sglobal) THEN
        Sglobal = Sbest(i)
        DO j = 1,nv
          xglobal(j) = xbest(i,j)
        END DO
      END IF
    END DO

  !Printing global best variables and objective function values
  DO i = 1,nv
    WRITE(output_num,"(2X,EN20.3)",ADVANCE = "NO") xglobal(i)
  END DO
  WRITE(output_num,"(2X,EN20.3)",ADVANCE = "NO") Sglobal
  WRITE(output_num,"(2X,I10)") t

```

```

!other iterations
DO t = 1,it
  print*, t

  omega(1) = omega(2) + (omega(3)-omega(2))*((t-1)/(it-1))

  DO i = 1,k
    DO j = 1,nv
      Const(1,j) = uni()
      Const(2,j) = uni()

      V(i,j) = omega(1) * V(i,j)+c1*Const(1,j)*(xbest(i,j)-
x(j,i))+c2*Const(2,j)*(xglobal(j)-x(j,i))

      x(j,i) = x(j,i) + V(i,j)
      IF (x(j,i) > minmax(2,j)) THEN
        x(j,i) = minmax(2,j)
        V(i,j) = 0
      END IF
      IF (x(j,i) < minmax(1,j)) THEN
        x(j,i) = minmax(1,j)
        V(i,j) = 0
      END IF
    END DO

    CALL
Modelo(a,b,c,d,Acentric,Tc,Pc,Vsolid,antoine_B,antoine_A,antoine_C,x(:,i),comp,Np
ontos,T_in,P_in,FixedVar_in,Composition_in,S)
    IF (S<Sbest(i)) THEN
      Sbest(i)=S
      DO j=1,nv
        xbest(i,j) = x(j,i)
      END DO
      IF (Sbest(i)<Sglobal) THEN
        Sglobal=Sbest(i)
        DO j = 1,nv
          xglobal(j) = xbest(i,j)
        END DO
      END IF
    END IF
  END DO

  error = Sglobal/Npontos

  WRITE(output_num,*) t,(xglobal(j),j=1,nv),Sglobal,error
END DO

rnd_nmb = rnd_nmb + 8347

```

```
    call zigset(rnd_nmb)
enddo
```

```
    CLOSE(output_num)
```

```
end program
```